

## Tesis de Posgrado

# Quimisorción de xenón

Mondino, Angel Víctor

1990

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Mondino, Angel Víctor. (1990). Quimisorción de xenón. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2402\\_Mondino.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2402_Mondino.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Mondino, Angel Víctor. "Quimisorción de xenón". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1990.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2402\\_Mondino.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2402_Mondino.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis:  
QUIMISORCIÓN DE XENÓN

Autor:  
Ángel Víctor Mondino

Director:  
Roberto Oscar Marqués

Lugar de trabajo:  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Gerencia de Radioisótopos y Radiaciones  
Proyecto Mo-99 de Fisión

Tesis presentada para optar al título  
de Doctor en Ciencias Químicas

Año 1990

*Tesis.*  
*2402*  
*g.2.*

a la memoria de mi Padre

a mi hijo Elías

"Dios concédeme serenidad para aceptar las cosas que no puedo cambiar, valor para cambiar aquellas cosas que puedo, y sabiduría para reconocer la diferencia".

## QUIMISORCION DE XENON

### RESUMEN

El objetivo de este trabajo es demostrar que cuando un gas noble como el xenón se adsorbe sobre algunos de los adsorbentes convencionales, tales como carbón activado, zeolita (tamiz molecular) o silica gel, la adsorción aumenta cuando dichos adsorbentes son previamente fluorinados, clorados u oxigenados a través de diversos compuestos impregnantes u otros tratamientos superficiales. Para tal fin se tuvo en cuenta las características fisicoquímicas de los adsorbentes mencionados y de los compuestos "activantes" y, además, se demuestra que las fuerzas intervinientes no son sólo de origen físico sino que también hay fuerzas de naturaleza química que operan conjuntamente. Se realizaron experiencias estáticas con xenón natural de alta pureza y dinámicas de adsorción con xenón-133 y nitrógeno como gas carrier, y se determinaron el o los compuestos más indicados como impregnantes en ambos casos. Finalmente, se evalúan los resultados obtenidos y se indican los usos y aplicaciones prácticas de este estudio, principalmente la recuperación de Xe-133 de una corriente de gases de fisión y nitrógeno (gas carrier), proveniente de la disolución alcalina de plaquetas aluminio-uranio irradiadas con neutrones térmicos.

## INDICE

### Sección I. INTRODUCCION.

1.1	Definiciones básicas . . . . .	1
1.2	Adsorbentes utilizados en la adsorción de gases - Antecedentes históricos . . . . .	4
1.2.1	Carbón activado . . . . .	5
1.2.2	Zeolitas . . . . .	6
1.2.3	Silica gel. . . . .	7
1.2.4	Alúmina. . . . .	8
1.3	Consideraciones generales de la química de los gases nobles . . . . .	8
1.4	Retención de criptón y xenón radiactivos. . . . .	13
1.4.1	Métodos Físicos	
1.4.1.1	Absorción en diferentes solventes . . . . .	13
1.4.1.2	Procedimiento criogénico . . . . .	13
1.4.1.3	Clatratos de gas noble . . . . .	14
1.4.1.4	Retención sobre sorbentes . . . . .	15
1.4.2	Métodos Químicos. . . . .	16
1.4.3	Métodos Fisicoquímicos. . . . .	17
1.5	Descripción del estudio realizado . . . . .	18

### Sección II. ESTUDIOS EXPERIMENTALES.

2.1	Adsorción en equilibrio "estático".	
2.1.1	Descripción del equipo de adsorción estática . . . . .	20
2.1.2	Adsorbente [carbón activado]/Adsorbato [xenón]. . . . .	24
2.1.2.1	"Activación" del adsorbente . . . . .	25
2.1.2.1.1	Impregnación con AgF-Isotermas . . . . .	25
2.1.2.1.2	Impregnación con HF-Isotermas . . . . .	33
2.1.2.1.3	Impregnación con SnCl <sub>4</sub> y con SnCl <sub>4</sub> + HF-Isotermas . . . . .	39
2.1.2.1.4	Impregnación con PF <sub>5</sub> -Isotermas . . . . .	49
2.1.2.2	Calor de adsorción . . . . .	54
2.1.3	Adsorbente [zeolita 5A]/Adsorbato [xenón] . . . . .	58
2.1.3.1	"Activación" del adsorbente . . . . .	58
2.1.3.1.1	Impregnación con HF-Isotermas . . . . .	58
2.1.3.1.2	Intercambio iónico y oxidación de la zeolita-Isotermas . . . . .	60

2.1.3.1.3 Fluorinación de la zeolita oxidada-Isotermas . . . . .	72
2.1.3.2 Calor de adsorción . . . . .	73
2.1.4 Adsorbente [silicagel 40]/Adsorbato [xenón]. . . . .	75
2.1.4.1 "Activación" del adsorbente. . . . .	75
2.1.4.1.1 Fluorinación de la silicagel-Isotermas. . . . .	76
2.1.4.2 Calor de adsorción . . . . .	81
2.1.5 Adsorbente [carbón activado]/Adsorbato [nitrógeno]	83
2.1.5.1 Especificidad del proceso de adsorción. . . . .	83
2.2 Adsorción en equilibrio "dinámico".	
2.2.1 Descripción del equipo de adsorción dinámica . . . . .	90
2.2.2 Procedimiento experimental general. . . . .	92
2.2.3 Obtención del Xe-133 por irradiación de xenón natural. . . . .	94
2.2.4 Medición de la actividad de Xe-133 de los lechos . . . . .	96
2.2.5 Desgasamiento de los adsorbentes . . . . .	97
2.2.6 Experiencias realizadas y resultados obtenidos. . . . .	97
2.3 Espectroscopía infrarroja: su aplicación al estudio de carbones activados . . . . .	105
2.3.1 Preparación de las muestras de carbón activado. . . . .	106
2.3.2 Espectros infrarrojos . . . . .	110
Sección III. DISCUSION DE LOS RESULTADOS . . . . .	115
Sección IV. CONCLUSIDNES . . . . .	122
Sección V. USOS Y APLICACIONES . . . . .	124
5.1 Estudios previos a la aplicación del nuevo método. . . . .	125
5.1.1 Utilización del código "Origen". . . . .	125
5.1.2 Detalles de la eliminación de gases de fisión . . . . .	126
5.2 Breve introducción a la cromatografía de gases. . . . .	127
5.3 Equipo sugerido y condiciones indicativas de operación . . . . .	130
5.4 Conclusiones finales . . . . .	132
AGRADECIMIENTOS . . . . .	133
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS. . . . .	136

## Sección I. INTRODUCCION

### 1.1 Definiciones Básicas

Los átomos o grupos de átomos que están situados en la superficie de una fase difieren fundamentalmente de aquellos que están en el seno de la fase. Ellos no pueden interactuar simétricamente con átomos vecinos y sus efectos están desbalanceados. Por esta razón ellos frecuentemente exhiben cierta insaturación que los hace proclives a formar enlaces con los átomos o moléculas exteriores sobre la superficie. Así, cuando un gas o un líquido entra en contacto con un sólido se forma una interfase gas/sólido ó líquido/sólido que posee propiedades diferentes a ambos, produciéndose un incremento en la concentración de la sustancia (gaseosa ó líquida) en la interfase comparada con la concentración existente en el seno del gas o líquido; esto implica que estamos en presencia de lo que se denomina adsorción. El sólido es conocido como el adsorbente, y el gas o líquido (ambos en el estado adsorbido y no adsorbido) como el adsorbato. Cuando átomos y moléculas adsorbidas son liberados/as de la superficie y pasan a la fase gaseosa o líquida, entonces hablamos de desorción. El proceso global se podría representar como:



Quando los átomos ó moléculas de adsorbato no permanecen en la superficie del adsorbente (esta superficie incluye la externa e interna formada por las paredes de los poros) sino que penetran dentro de la estructura del sólido, algunas veces aún entre los átomos de su red cristalina, estamos en presencia de lo que se conoce como absorción. En algunos casos, la adsorción puede ocurrir simultáneamente con la absorción, o ella puede estar combinada por medio de una reacción química en la cual algunos constituyentes de la fase sólida forman parte de la misma (por ej., sobre carbón activado impregnado con sales que producen un efecto catalítico) o por algún otro mecanismo de enlazamiento del adsorbato (tales como condensación capilar de vapores ó intercambio iónico). El término general para tales procesos, independiente del mecanismo, fué dado por Mc Bain como sorción, y la fase sólida denomina-



da sorbente. La sorción sobre sustancias sólidas puede llevarse a cabo con el adsorbato y adsorbente en reposo, es decir, bajo condiciones estáticas o cuando el adsorbato y adsorbente se mueven uno con respecto al otro [adsorción a partir de una corriente de gas ó líquido], es decir, bajo condiciones dinámicas.

La adsorción de un gas en la superficie de un sólido se puede llevar a cabo esencialmente en una de dos formas: en la primera, el adsorbato está enlazado a la superficie por fuerzas intermoleculares relativamente débiles que son de la misma naturaleza de las fuerzas de atracción que actúan, por ej., en la condensación de vapores, y que son responsables de la imperfección de los gases reales. La naturaleza química de las moléculas adsorbidas permanece inalterada. Esta adsorción se denomina fisisorción ó adsorción física [antiguamente también se denominaba adsorción de van der Waals, pero su uso en la actualidad no está recomendado (1)]. En la segunda, los electrones son intercambiados o compartidos entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, de manera que se produce realmente una reacción química. El enlace formado entre el adsorbato y el adsorbente es esencialmente un enlace químico y es, por consiguiente, mucho más fuerte, en general, que el de la adsorción física. Este tipo de adsorción es denominada quimisorción ó adsorción química. De todas formas, no puede hacerse una diferencia absolutamente aguda entre las dos clases de adsorción puesto que, en la práctica debemos considerar que los casos intermedios existen ya que una clase especial de quimisorción conduce a la formación de enlaces muy débiles, las propiedades de los cuales se encuentran entre aquellos de la adsorción química y física; esta clase especial de quimisorción es conocida como "Adsorción por transferencia de carga no enlazante".

La adsorción se puede verificar en una monocapa, donde todas las moléculas adsorbidas están en contacto con la superficie del adsorbente, o podemos tener una adsorción multicapa, es decir, tener más de una capa de moléculas adsorbidas y, por consiguiente, no todas ellas estarán en contacto con la superficie del adsorbente. La capacidad de la monocapa está definida, para quimisorción, como la cantidad de adsorbato necesario para ocupar todos los sitios que están determinados por la estructura del adsorbente y por la naturaleza química del adsorbato; y, para fisisorción, co-

mo la cantidad necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas en una ordenación de empaquetamiento compacto. La superficie de cubrimiento para la adsorción mono y multicapa está definida como la relación de la cantidad de sustancia adsorbida y la capacidad de la monocapa.

A continuación se da una síntesis de algunos conceptos útiles que diferencian ambos tipos de adsorción (Q: representa quimisorción, F: representa fisisorción).

1) Especificidad.

Q: El fenómeno posee especificidad química.

F: El fenómeno es general y se produce en cualquier sistema sólido/fluido.

2) Estados electrónicos.

Q: Los cambios en el estado electrónico pueden ser detectables por medios físicos adecuados (por ej., espectroscopía UV, IR, conductividad eléctrica, susceptibilidad magnética).

F: La evidencia de perturbación de los estados electrónicos del adsorbente y adsorbato es mínima.

3) Reversibilidad.

Q: La naturaleza química del adsorbato puede ser alterada por reacción o disociación superficial con el sorbente, de manera que en la desorción pueden no recuperarse las especies originales, siendo el proceso en este caso irreversible.

F: La naturaleza química del fluido no es alterada por la adsorción y posterior desorción, habiendo por consiguiente, reversibilidad.

4) Calor de adsorción.

Q: La quimisorción, al igual que las reacciones químicas en general, puede ser exotérmica o endotérmica y las magnitudes de los cambios de energía pueden ir desde muy pequeños a muy grandes.

F: La energía de interacción entre las moléculas de adsorbato y adsorbente es del mismo orden de magnitud, si bien usualmente algo mayor, que la energía de condensación del adsorbato.

5) Energía de activación.

Q: La etapa elemental a menudo involucra una energía de activa-

ción.

F: La etapa elemental no involucra una energía de activación.

#### 6) Equilibrio del sistema.

Q: Cuando la energía de activación para la adsorción es grande, la desorción de especies quimisorbidas puede ser posible solamente bajo condiciones extremas de temperatura y/o alto vacío, o por tratamiento químico de la superficie. En estos casos, el equilibrio se alcanza lentamente y, en ciertos rangos de temperatura, la adsorción puede aumentar con el incremento en temperatura.

F: Aquí el equilibrio entre el adsorbato y adsorbente se logra fácilmente. En sistemas sólido/gas, a presiones no demasiado elevadas, la adsorción incrementa con el aumento de la presión del gas y usualmente disminuye con el incremento en temperatura. En el caso de sistemas que muestran histéresis, el equilibrio puede ser metaestable.

#### 7) Número de capas.

Q: Puesto que las moléculas adsorbidas están unidas a la superficie por enlaces de valencia, ellas usualmente ocuparán ciertos sitios de adsorción sobre la superficie y solamente puede formarse una capa de moléculas quimisorbidas (adsorción en monocapa).

F: Bajo condiciones apropiadas de presión y temperatura, las moléculas de la fase gaseosa pueden ser adsorbidas en exceso, formándose varias capas sobre la superficie del adsorbente (adsorción en multicapas).

### 1.2. Adsorbentes usados en la adsorción de gases

#### Antecedentes históricos

Entre los adsorbentes más usados en la antigüedad y, aún en la actualidad, en diversas aplicaciones tecnológicas figuran: el carbón activado, las zeolitas (tamices moleculares), la sílica gel y la alúmina. Entre los numerosos usos que poseen los mismos, podemos citar algunos, como ser: catálisis heterogénea, diversos procesos de purificación, máscaras de gas, cromatografía, tecnología de vacío.

### 1.2.1 Carbón activado

Antes del desarrollo de los modernos métodos para conseguir muy bajas presiones, la técnica de producir un alto vacío por la adsorción de gases en carbón activado a bajas temperaturas fué muy usada. En el período 1900-1950 hay más de 4000 publicaciones sobre este tema. El carbón más frecuentemente usado es aquel preparado a partir de cáscara de nuez de coco. La cáscara, cortada en trozos, es colocada en contenedores de hierro y se destila a 500-700 °C, hasta que cesa la aparición de vapores. El carbón producido contiene residuos alquitranosos que tapan los poros y que es necesario eliminar para incrementar la eficiencia en la adsorción de gases. Este proceso es conocido como "activación" y consiste en el calentamiento en vapor de agua a temperaturas entre 700 y 1000 °C por alrededor de una hora. La mayor parte del agua que quedó en el carbón es eliminada calentando el mismo al vacío. Luego de este tratamiento, el carbón activado posee un área superficial específica del orden de los 1000 m<sup>2</sup>/g [2]. El carbón activado también puede prepararse por carbonización y activación de otros materiales carbonosos, casi todos de origen biológico, tales como madera, hulla [carbón de piedra], turba, sangre animal, etc., como así también de resinas sintéticas o polímeros, tales como el Saran, cloruro de polivinilideno, etc.. El producto de la simple carbonización, esto es la pirólisis del material de partida con la exclusión de aire y sin la adición de agentes químicos, es prácticamente un material inactivo con una área superficial específica del orden de varios m<sup>2</sup>/g. Un sorbente con una porosidad altamente desarrollada y una correspondiente área superficial elevada, es obtenido solamente por "activación" del material carbonizado, como se mencionó anteriormente. Si bien el estudio de la activación aún no permite arribar a conclusiones definitivas, sí podemos presentar una muy probable descripción de cómo se forma la estructura porosa del carbón activado durante la carbonización y activación [3]:

Durante la carbonización, la mayoría de los elementos no carbonados, hidrógeno y oxígeno son primero eliminados en forma gaseosa por descomposición pirolítica del material, agrupándose los átomos de carbón elemental en formaciones cristalográficas organi

zadas conocidas como cristalitos grafiticos elementales. El mutuo ordenamiento de estos cristalitos es irregular, de manera que entre ellos quedan intersticios libres y, evidentemente como resultado de la deposición y descomposición de sustancias alquitranosas, estos espacios quedan llenos ó bloqueados por carbón desorganizado (amorfo). Este producto carbonizado posee una muy pequeña capacidad de adsorción debido a que parte del alquitrán queda en los poros, entre los cristalitos y sobre su superficie. Tales materiales carbonizados pueden luego ser activados por eliminación de esos productos alquitranosos por calentamiento de ellos en una corriente de gas inerte [4], o por extracción con un solvente adecuado, tal como el oxiclórico de selenio [5], o por reacción química como, por ej., calentando en una atmósfera de vapor de azufre a temperaturas más bajas que aquellas en las cuales se inician las reacciones con el carbón [4]. El proceso de activación puede completarse sometiendo al material carbonizado pre-tratado, a la acción de un agente químico tal como el vapor de agua, dióxido de carbono, oxígeno, etc.. Asimismo, el carbón activo puede ser preparado por otro procedimiento; en éste, el material carbonado es carbonizado después de la adición de sustancias que restringen la formación de alquitrán, por ej., cloruro de zinc. El producto, luego de la extracción del agente activante, es un excelente carbón activo y puede ser obtenido en una única operación.

Partiendo de materiales que al descomponerse no forman sustancias alquitranosas, por ej., el cloruro de polivinilideno, el cual libera solamente cloruro de hidrógeno durante la pirólisis, se obtiene así por carbonización un material activo con una estructura microporosa sin la adición previa de un agente activante.

### 1.2.2 Zeolitas

Son aluminosilicatos de metal alcalino y/o alcalinotérreo que poseen redes cristalinas tetrahédricas. A diferencia de los cristales comunes que contienen agua de cristalización, estos aluminosilicatos pueden ser deshidratados sin que se opere ningún cambio en su estructura cristalina. Como resultado de esto, las moléculas de diferentes gases pueden ocupar los espacios dejados

vacante por la eliminación del agua y, las zeolitas son por consiguiente, muy buenos adsorbentes. Sin embargo, esto sólo es verdad para ciertos gases, puesto que estos materiales exhiben la propiedad de persorción. La persorción puede definirse como la adsorción en poros que son solo ligeramente más anchos que el diámetro de las moléculas de adsorbato. Stern et al. (2) encontró que los tamices moleculares Linde presentan superficies específicas de 500-600 m<sup>2</sup>/g.

Hay zeolitas naturales como la natrolita  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y la chabasita, una mezcla de  $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Las zeolitas sintéticas tienen una composición semejante a las naturales, pero el tamaño de poros y canales puede ser controlado variando el tipo de catión de la zeolita. Con este control, átomos o moléculas por encima de un dado tamaño no serán adsorbidos y, de aquí proviene el origen del término "tamices moleculares".

Las zeolitas se utilizan en sistemas de vacío que deben estar libre de aceite, o donde el gas que es bombeado es peligroso (por ejemplo, radiactivo). La encapsulación de gases nobles en zeolitas (6) puede verificarse a bajas temperaturas ó bien forzar los átomos gaseosos para que penetren en los poros a temperatura y presión elevadas, y luego, retenerlos por enfriamiento del material en presencia del gas, manteniendo la alta presión hasta que se complete el enfriamiento.

### 1.2.3 Silica gel

Añadiendo ácido a una solución concentrada de silicato sódico se forma una jalea de sílice coloidal hidratada, llamada gel de sílice (silica gel). Esta puede fragmentarse, lavarse y secarse, formando un sólido amorfo vítreo, utilizado como agente secante de gases. El ópalo es una forma natural de la sílice amorfa hidratada.

El gel de sílice secado al aire retiene alrededor de un 16% de agua. A 100°C queda un 13% de agua y la sílice es entonces insoluble. Calentando más se pierde gradualmente el agua, ya que a 300°C el gel contiene un 4% y, sólo después de calentamiento prolongado a 900-1000°C, se pierde toda el agua (7). La silica gel posee una superficie específica de 700-800 m<sup>2</sup>/g (8) y, para otros

autores es de  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  [9].

#### 1.2.4 Alúmina

Es óxido de aluminio III ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y en su forma más pura se obtiene calcinando a la temperatura del rojo alumbre amoniacal  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $24 \text{ H}_2\text{O}$  que por el calor pierde amoníaco, ácido sulfúrico y agua dejando un residuo de alúmina pura.

La alúmina en pellets presenta una superficie específica de alrededor de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  [2]. Su uso como adsorbedor de gases es más bien limitado, encontrando mayor aplicación en cromatografía de columna sólido/líquido.

#### 1.3 Consideraciones generales de la química de los gases nobles

La configuración electrónica de los átomos de gas noble consiste de orbitales ns y np completos, dando a cada átomo una estructura de capa cerrada. Clásicamente, tales configuraciones electrónicas fueron consideradas como la base de una estructura electrónica inerte.

El descubrimiento del argón [1894] por Rayleigh y Ramsay, fué inesperado y recibido con mucho escepticismo, aún por el gran Mendeleiev [10]. Por supuesto, una vez establecido que estos gases formaban un nuevo grupo en la Clasificación Periódica, todos los químicos reconocieron que este nuevo grupo completaba perfectamente la tabla de Mendeleiev, ajustándose dentro del esquema entre los elementos electronegativos (los halógenos) y los elementos electropositivos (los metales alcalinos). Posteriormente, Ramsay, seguro de sus conocimientos químicos, proveyó  $100 \text{ cm}^3$  del gas a su amigo Moissan, el descubridor del flúor [1886], con el fin de que él intentara preparar un fluoruro. Moissan no tuvo éxito y concluyó la narración [11] de sus experimentos [1895] con la siguiente frase: "A la temperature ordinaire ou sous l'action d'une étincelle d'induction un mélange de fluor et d'argon n'entre pas en combinaison". Ramsay consideró, a la luz de los resultados negativos obtenidos por Moissan que éste era el último test de reactividad química y, esto, presumiblemente condujo a su desacuerdo con la sugerencia de Oddo [12] de que haluros de criptón y xenón podrían ser preparables.

La teoría electrónica de valencia propuesta por Lewis y Kossel [1916][13], tuvieron un impacto inmediato en lo que hace a la racionalización del comportamiento químico de los elementos. La configuración de electrovalencia característica de gas noble fué claramente definida como aquella configuración a la cual tienden los otros elementos en su enlazamiento químico. Sin embargo, unos pocos químicos persistieron en intentar combinaciones químicas con los gases nobles más pesados. Ruff y Menzel [1933] nuevamente estudiaron el sistema argón/flúor y también criptón/flúor [14]. von Antropoff [1932-3] examinó las mezclas criptón/cloro o bromo[15]. Ellos no encontraron ninguna evidencia de que se hubiese formado algún compuesto estable. De todas las predicciones relacionadas con la teoría electrónica de valencia y los compuestos de los gases, la de Pauling fué la más acertada. El sugirió [16] en 1933, a partir de consideraciones de radio iónico, que  $XeF_6$ ,  $KrF_6$  y los perxenatos podrían ser preparables y, por su sugerencia, Yost y Kaye [17] intentaron sintetizar un fluoruro de xenón. Pero, la tarea era difícil; ellos tan solo contaban con  $100\text{ cm}^3$  de xenón y no les era posible obtener flúor, por lo cual tuvieron que preparar su propia reserva con un generador de flúor casero. El intento falló. Irónicamente un experimento similar [18] llevado a cabo 30 años después, pero reemplazando la descarga eléctrica de la experiencia anterior por luz solar, proveyó un método preparativo conveniente para el difloruro de xenón.

Sin lugar a dudas que si el xenón hubiese sido tan abundante como el argón, no habría que haber esperado más de 60 años para el desarrollo de la química de los gases nobles; es razonable pensar que, en ese caso, Moissan podría haber preparado los fluoruros de xenón pero, si él hubiese fallado, seguramente Ruff (el primer investigador que logró sintetizar  $IF_7$ ) lo hubiese conseguido.

Por el año 1951, Pimentel [19] predijo, sobre fundamentos teóricos, compuestos estables de gas noble/halógeno, antes de que ellos fueran preparados. En 1962, Bartlett y Lohmann habían descubierto [20] un oxifloruro de platino, quienes probaron que era el compuesto  $O_2^+(PtF_6)^-$ , es decir un hexafluoroplatinato(V) de dioxi-genilo. Esta formulación implicaba que el hexafluoruro de platino era capaz de oxidar la molécula de oxígeno,  $O_2 + PtF_6 = O_2^+(PtF_6)^-$  e



indicaba que el hexafluoruro de platino era un oxidante de potencia sin precedentes [con una afinidad electrónica en exceso de -160 Kcal/mol]. Puesto que los potenciales de primera ionización del Rn(10,75 eV) y Xe(12,13 eV) eran menores que, o comparables, al potencial de primera ionización del oxígeno molecular(12,2 eV), era obvio que los gases nobles más pesados deberían ser susceptibles de oxidación (es decir que, el octeto de gas noble, en los gases más pesados, podría ser violado químicamente) en la interacción con la molécula de  $PtF_6$  que podría captar un electrón fuertemente. Tal como se predijo, el vapor de hexafluoruro de platino (rojo intenso) espontáneamente oxidó al gas xenón (incolore) a temperatura ambiente en una rápida y espontánea reacción que depositó un fluoruro complejo de platino quinquivalente (sólido amarillo naranja)[21,22]. Este y los posteriores descubrimientos de los fluoruros de xenón [23,24], iniciaron una nueva etapa en la química de los gases nobles.

Compuestos aislables se forman solamente con los gases más pesados, criptón, xenón y radón (los trabajos con Rn son limitados pues todos sus isótopos son radiactivos y de cortos  $t_{1/2}^*$ ). Los únicos compuestos estables que pueden ser hechos por síntesis directa son los fluoruros. La mayoría de los compuestos involucran enlaces con los elementos más electronegativos (flúor y oxígeno), aunque especies con enlaces al cloro, nitrógeno y carbón son asimismo conocidas.

La química del criptón se reduce al  $KrF_2$  y sus derivados. Todos los esfuerzos que se hicieron para lograr la síntesis del tetrafluoruro [25] ó fluoruros más altos, no han tenido éxito. La síntesis del difluoruro de criptón fué inicialmente caracterizada por Turner y Pimentel [26] quienes lo prepararon por fotólisis ultravioleta de una mezcla sólida de flúor, argón y criptón a 20°K. Debido a que el difluoruro de criptón es termodinámicamente inestable, todas las síntesis exitosas han usado mezclas de criptón y flúor mantenidas a bajas temperaturas[usualmente -193°C], y han involucrado irradiación con rayos gamma, electrones de 1,5MeV [27], luz ultravioleta [26], protones de 10 MeV [28] ó descargas eléctricas en la mezcla gaseosa [25,29].

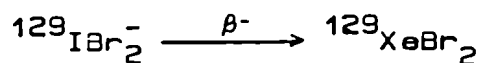
El comportamiento químico del xenón es el apropiado para un elemento del grupo VIII de la Tabla Periódica. Los estados de ox

\* Período de semidesintegración.

dación normales son números pares dentro del rango desde +2 hasta +8. Asimismo, el estado de oxidación +1 aparece en el radical XeF• [30,31,32] y en algunas sales complejas [21,22], entre ellas podemos citar al XePtF<sub>6</sub>, XeRhF<sub>6</sub>, XePF<sub>6</sub>, XeSbF<sub>6</sub> por ejemplo. El difloruro de xenón (xenón II) fué primero detectado independientemente en dos laboratorios [24,33] y varias síntesis efectivas fueron rápidamente reportadas [34,35,36]. Esencialmente consistieron en poner en contacto al xenón con el flúor y someterlos a 300-400 °C dentro de un can de níquel o Monel, enfriada luego a temperatura ambiente y aislando el difloruro por sublimación al vacío. Otras preparaciones [18,37] implican la exposición de mezclas Xe/F<sub>2</sub> (a alrededor de una atmósfera) contenidas en un recipiente de vidrio Pyrex seco a la luz solar. Asimismo, fotosíntesis con luz solar involucrando mezclas de Xe/O<sub>2</sub>F<sub>2</sub> [18] a aproximadamente 25°C y mezclas de Xe/O<sub>2</sub>F<sub>2</sub> [38] a -118°C fueron efectivas. La irradiación con rayos gamma a 4.10<sup>6</sup> rad/hora de mezclas de 1:2 Xe/F<sub>2</sub> a 64°C ha sido demostrado [39] que rinde aproximadamente 1:1 XeF<sub>2</sub>/XeF<sub>4</sub>. El difloruro de xenón es un sólido incoloro, cuya presión de vapor [40] a 25°C es 4,55 torr. Su punto de fusión es de 129,03 ± 0,05°C, así dado por Schreiner et al. [40].

La síntesis del dicloruro de xenón fué primero anunciada por Meinert [41], quien expuso una mezcla 1:1:1 de Xe, F<sub>2</sub> y SiCl<sub>4</sub> o CCl<sub>4</sub> a una descarga de alta frecuencia (25 MHz, 150-350 mA), a -80°C. Se produjo reacción y aparecieron cristales incoloros que descomponían a alrededor de los 80°C. La espectroscopía de masas demostró que el producto de la reacción daba un fuerte espectro de XeCl<sup>+</sup>. Presumiblemente la interacción de F<sub>2</sub> con el tetracloruro (de Si ó C) genera átomos de cloro, esenciales para la formación del XeCl<sub>2</sub>.

El dibromuro de xenón ha sido detectado por espectroscopía Mössbauer como producto del decaimiento beta del <sup>129</sup>I:



De acuerdo a datos termodinámicos y espectroscópicos la estabilidad y polaridad en el enlace decrece en la secuencia siguiente: XeF<sub>2</sub> > XeCl<sub>2</sub> > XeBr<sub>2</sub>, y esto está de acuerdo con la disminución en la electronegatividad de los ligandos del F al Br.

Los compuestos de xenón(II) y oxígeno no han sido aislados

como sólidos pero, en fase gaseosa, el XeO fué detectado espectroscópicamente y también como una especie transitoria en la hidrólisis alcalina del XeF<sub>2</sub>. Hay toda una serie de derivados del XeF<sub>2</sub> en los cuales uno o ambos flúor son sustituidos por ligandos altamente electronegativos [-OSO<sub>2</sub>F, -OClO<sub>3</sub>, -OTeF<sub>5</sub>, -OC(O)CF<sub>3</sub>, -OCF<sub>3</sub>, -OSF<sub>5</sub>, etc.], siendo los derivados monosustituidos más estables que cuando se sustituyen los dos flúor. Además, también se conocen compuestos de composición XeF<sub>2</sub>,2MF<sub>5</sub> [donde M es un átomo metálico quinquivalente] y aductos moleculares 1:1 tales como: XeF<sub>2</sub>,IF<sub>5</sub>; XeF<sub>2</sub>,XeOF<sub>4</sub>; XeF<sub>2</sub>(XeF<sub>5</sub>)<sup>+</sup>(AsF<sub>6</sub>)<sup>-</sup> ó compuestos 1:2 como XeF<sub>2</sub>,2IF<sub>5</sub>; XeF<sub>2</sub>,2[(XeF<sub>5</sub>)<sup>+</sup>(AsF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>].

El tetrafluoruro de xenón es el único compuesto de xenón(IV) disponible en cantidades macroscópicas y perfectamente bien caracterizado. Este compuesto fué inicialmente reportado [23] en 1962 por Claasen, Selig y Mahn. Ellos lo prepararon por calentamiento de mezclas de xenón y flúor en una relación 1:5, a alrededor de 6 atmósferas y a 400 °C en un recipiente cerrado de níquel. Otros métodos involucran mezclas de F<sub>2</sub>/Xe (2,6-2,08:1) que son irradiadas con rayos gamma de cobalto ó electrones de 1,5 MeV sin enfriar la muestra. El tetracloruro de xenón ha sido detectado por espectroscopía Mössbauer como producto del decaimiento beta:  $^{129}\text{I}^{1-}\text{Cl}_4 \xrightarrow{\beta^-} ^{129}\text{XeCl}_4$ . Entre otros compuestos de xenón(IV) podemos citar al difluoruro óxido de xenón, XeOF<sub>2</sub>, que es un sólido amarillo brillante formado por hidrólisis del XeF<sub>4</sub> a -80°C, el óxido de xenón(IV), XeO<sub>2</sub>, que ha sido postulado como un intermediario en la hidrólisis del XeF<sub>4</sub> (si bien no hay firme convicción de su existencia), y aductos moleculares como XeF<sub>2</sub>,XeF<sub>4</sub>.

La química del xenón(VI) está limitada al XeF<sub>6</sub>, producto que se obtiene sometiendo al xenón a elevadas presiones de flúor y bajas temperaturas, los oxifluoruros XeOF<sub>4</sub> y XeO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, el óxido XeO<sub>3</sub> y complejos de estos compuestos. El trióxido y el XeO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> son termodinámicamente inestables con respecto a sus elementos en sus estados normales, siendo el óxido de xenón(VI) un poderoso explosivo. Tanto el oxifluoruro XeOF<sub>4</sub> como el XeF<sub>6</sub> son termodinámicamente estables a temperatura ambiente. Todos estos compuestos son, al menos potencialmente, fuertes oxidantes.

El octafluoruro de xenón es desconocido y, de ser preparable, sería termodinámicamente inestable bajo condiciones ordina-

rias de presión y temperatura. El trióxido difluoruro y el  $XeO_4$  son los únicos compuestos moleculares conocidos de xenón(VIII). Los perxenatos son los compuestos mejor caracterizados de xenón (VIII) y las sales de los metales alcalinos poseen una considerable estabilidad térmica.

#### 1.4 Retención de criptón y xenón radiactivos

Son muchas las técnicas que se han usado y que, en la actualidad, algunas de ellas se continúan utilizando, para retener y purificar Kr y Xe de una corriente gaseosa proveniente, por ej., de reactores de fisión de uranio ó de plantas de reprocesamiento. Según los procedimientos utilizados en cada caso, podemos clasificarlos en métodos físicos, químicos o fisicoquímicos.

##### 1.4.1 Métodos Físicos

###### 1.4.1.1 Absorción en diferentes solventes

Estos métodos utilizan la técnica de absorción selectiva para separar el  $^{85}Kr$  y el  $^{133}Xe$  de los demás radionucleídos. El proceso de absorción selectiva está basado en el aprovechamiento de las diferencias de solubilidad que existe entre los gases nobles y otros constituyentes de la fase gaseosa en un dado solvente. Entre los absorbentes utilizados podemos citar: el óxido nitroso líquido, el Freón, Amsco 123-15 [42], u otros compuestos fluorocarbonados (como por ejemplo el Freón 12 -diclorodifluormetano-)[43, 44, 45, 46, 47].

###### 1.4.1.2 Procedimiento criogénico

Esta técnica se basa en la condensación simultánea de Kr y Xe, conjuntamente con las impurezas que pudiese arrastrar la corriente gaseosa, tales como  $H_2O$ ,  $CO_2$ , Ar,  $N_2$  y  $O_2$ , empleando para ello nitrógeno líquido, seguido de una destilación fraccionada que permite obtener una fracción de xenón concentrado y bastante purificado [48, 49, 50, 51, 52, 53, 54]. Otro refrigerante posible es la mezcla de  $CH_4$  y  $C_2H_6$  en la relación 60 a 40 comprimido a 10 atmósferas y enfriado a  $-66^\circ C$  [55]. Dos variantes del método criogénico son las aportadas por Madson y Lang [56], los cuales emplean un sistema de transferencia criogénico evacuado y argón lí-

quido como agente condensante, y la de Schuftan [57] que, utilizando nitrógeno líquido como condensante, introduce en la columna un lecho de  $\text{SiO}_2$  como adsorbente selectivo en la fase de destilación fraccionada, conservando del método criogénico la licuefacción de los gases por simple condensación a temperatura inferior a la de sus respectivos puntos de ebullición.

En el procedimiento criogénico es necesario eliminar previamente los compuestos hidrocarbonados y el oxígeno de la corriente gaseosa, ya que ambos condensan conjuntamente con el xenón a la temperatura del nitrógeno líquido, existiendo en ese caso, el riesgo de explosión [58,59]. Además, cuando se maneja un método de producción radioquímica, se trabaja con cantidades de materia insignificantes, lo cual no facilita, ni hace aconsejable, el empleo de técnicas de destilación fraccionada. Existe también, el agravante, de que deben poseerse instalaciones complejas y manejar cambiadores de calor, sistemas de refrigerantes diferentes, etc., por lo que el interés del método criogénico, desde el punto de vista de la producción de isótopos es relativo, reduciéndose esencialmente, a la concentración y retención final del xenón por condensación una vez que la pureza está dentro de los niveles preestablecidos. En esta línea, pueden citarse algunos de los trabajos más importantes, como por ej., el de Lamb y col.[60], Ottinger [61], Liner [62] y el de Motojima y Tanase [63].

Por otro lado, en algunos casos se introducen determinadas sustancias en las trampas de condensación que, al aumentar la superficie de intercambio de calor, mejoran la retención de xenón. Así, Tilbury y col.[64,65] condensan el Xe-133 sobre NaCl, Hecq y col.[66] sobre virutas de cobre y Wilmoth y Fisher [67] estudian la adsorción sobre superficies de níquel y cobre.

#### 1.4.1.3 Clatratos de gas noble

Poco después del descubrimiento del argón, Villard [68] preparó un hidrato del gas[1896]. Después de casi 60 años pudieron prepararse los hidratos de criptón, xenón y radón [69]. Todos tienen la fórmula general ideal  $8G^*.46 \text{ H}_2\text{O}$ . Los átomos de gas noble están encerrados en "jaulas" dentro de una pseudo red de agua-hielo. En 1949 Powell y Guter [70] prepararon un compuesto de argón e hidroquinona, por cristalización de una solución de esta

\* Aquí, "G", simboliza en forma general, "gas noble".

Última en benceno, bajo una presión de argón de 20 atmósferas. Los compuestos de hidroquinona con Kr y Xe fueron así fáciles de preparar. Estos compuestos, al igual que los hidratos, fueron sometidos a análisis estructurales por Powel quien demostró que los átomos de gas noble estaban dentro de "jaulas" o cavidades de que disponían las especies como la beta-hidroquinona.

Los calores de formación son bajos y, por ej., para el clatrato argón-hidroquinona (a partir de beta-hidroquinona sólida y argón gaseoso) es de 5,1 a 5,4 Kcal/at.g según los autores. Normalmente, los clatratos son no estequiométricos.

Aparte de su interés teórico, los clatratos son importantes como un medio de concentrar y sujetar los gases nobles más pesados. Los gases pueden ser liberados posteriormente ya sea por disolución o descomposición térmica. Un clatrato de beta-hidroquinona ha sido útil [71] como un portador de criptón radiactivo [ $^{85}\text{Kr}$ ].

Las estructuras cristalinas de los simples hidratos de gas noble fueron establecidas por Claussen [72] en 1951. Cada gas noble, con excepción del helio y neón, forman un hidrato cuando se mezcla con agua a aproximadamente 0°C bajo una presión gaseosa que exceda la presión de descomposición (presiones de disociación a 0°C: 105 atm. para Ar; 14,5 atm. para Kr; 1,5 atm. para Xe y 1 atm. para Rn). Los hidratos son usualmente no estequiométricos.

Los así llamados "doble hidratos" pueden ser formados si un gas noble se mezcla con otras especies como el ácido acético, cloro, cloroformo o tetracloruro de carbono. Asimismo, doble hidratos de acetona con Ar, Kr ó Xe han sido preparados a partir de soluciones acuosas a -30°C, bajo presiones de gas de 300, 30 y 1 atmósfera respectivamente [73].

El fenol también puede formar clatratos con Ar, Kr y Xe, los cuales fueron hechos directamente a partir de estos gases y fenol fundido a más de 40°C.

Las fuerzas que sujetan al gas noble en un hidrato son del mismo orden que las fuerzas de enlace de van der Waals [74].

#### 1.4.1.4 Retención sobre sorbentes

El carbón activo es el material más ampliamente utilizado por su poder de retención más elevado, lo cual tiene la ventaja

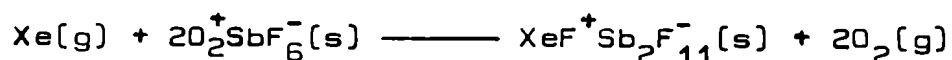
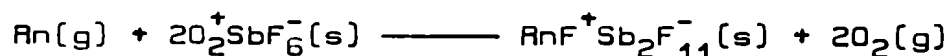
de conducir a altos rendimientos de captación, si bien posee el inconveniente de que en él la recuperación del xenón retenido es más lenta y dificultosa. En esta línea se encuentran los trabajos de Arrol y col. [75], Case y Acree [76], Kobelt [77], Collard y Broothaerts [78], Underhill [79] y Kovach [80]. En general, los procedimientos cromatográficos siguen la siguiente secuencia:

- a) Retención de Kr y Xe en columnas rellenas con carbón activado a bajas temperaturas ( $N_2$  líquido o mezclas frigoríficas).
- b) Elución con helio para separar ambos radioisótopos, eluyéndose primero el Kr y posteriormente el Xe, o también, una vez eluido el Kr se calefacciona la columna de carbón activado a  $150-200^{\circ}C$  para eluir totalmente el xenón en 10 minutos.

Otro de los adsorbentes utilizados son los tamices moleculares, y aquí podemos citar las publicaciones de Bering y col. [81] que estudian la adsorción de los gases nobles en zeolita [Na] y el de Barrer y Galabova [82] que hacen lo mismo pero utilizando diversas zeolitas, erionitas y ofretitas; Anderson y col. [83] y Kawazoe y col. [84,85] abordan la comparación entre varias curvas teóricas y las experimentales resultantes de la adsorción de Kr y Xe sobre tamices moleculares. En la misma línea se encuentra el trabajo de Derrah y Ruthven [86]. Otros trabajos relacionados con el empleo de tamices moleculares son los de Durm y Starke [87] y Motojima y Tanase [63].

#### 1.4.2 Métodos Químicos

Hay diversos compuestos fluorados que reaccionan con xenón y radón a temperatura ambiente. El radón puede ser oxidado con trifloruro de bromo líquido y también con fluoruros sólidos complejos tales como  $ClF_2SbF_6$ ,  $BrF_2SbF_6$ ,  $BrF_2BiF_6$  y  $IF_4(SbF_6)_3$  [88, 89]. El radón es probablemente convertido a un ion complejo,  $RnF^+$ , en las reacciones con los compuestos arriba mencionados. El criptón y xenón no son oxidados por estos complejos. Shamir y Binenboym [90] prepararon el  $O_2SbF_6$  [hexafluoroantimoniato de dioxigenilo], un sólido que posee una baja presión de vapor, baja corrosividad al vidrio y plásticos fluorinados, elevado poder oxidante y alta reactividad. Stein [91] observó que este compuesto reacciona con radón y xenón a  $25^{\circ}C$  (sin embargo, el mismo no reacciona químicamente con criptón):



El xenón puede luego extraerse por calentamiento del complejo a 300°C, ó por disolución en agua.

Otro compuesto que reacciona con radón y xenón es la sal nitrogenada  $\text{N}_2\text{FSbF}_6^-$ .

Estos compuestos pueden ser muy útiles en la industria nuclear para eliminar ambos gases de una atmósfera contaminada, por ej., en minas de uranio donde está presente el  $^{222}\text{Rn}$  ó en plantas de reprocesamiento de combustibles irradiados.

#### 1.4.3 Métodos Fisicoquímicos

La adsorción física es sólo efectiva porque eleva la concentración local de los reactivos y porque suministra una reserva de energía térmica a estos reactivos. La adsorción química, por el contrario, conduce más bien a una drástica ruptura o relajación de los enlaces en las moléculas adsorbidas, y así es fácil comprender que estas moléculas, ó estos fragmentos de moléculas, puedan entrar en reacción de forma totalmente diferente a como lo hacen las moléculas en fase gaseosa no perturbada. En términos cinéticos, las moléculas situadas en la superficie pueden reaccionar a través de un estado que tiene una energía de activación mucho más baja, que la que se requiere en la reacción de las moléculas normales. Sin embargo, los casos intermedios existen, es decir que sobre un adsorbente en el cual se ha depositado una pequeña cantidad de otra sustancia, pueda servir para que sobre el mismo se adsorba físicamente el adsorbato y luego reaccione químicamente con esta sustancia. Esta sustancia puede ser un catalizador en un proceso de catálisis heterogénea o simplemente un reactivo que reaccione con el adsorbato gaseoso químicamente, haciendo el adsorbente solamente la función de soporte.

En relación a los gases nobles más pesados (Kr, Xe y Rn) todo lo que se ha hecho hasta el momento es utilizar adsorbentes tales como el carbón activo ó tamiz molecular (zeolitas) como simples soportes donde se adsorben los gases nobles a bajas temperaturas y después pueden eliminarse del adsorbente por vacío, ca-



lentamiento y/o elución con helio, hidrógeno ó nitrógeno. El mecanismo que actúa es simplemente la adsorción física de los gases.

Sin embargo, Cejnar y Wilhelmová trabajando con carbones activados e impregnados con fluoruros de los metales alcalinos (92, 93,94) observaron que mejoraba la adsorción de Kr y Xe en por lo menos un 20%\*. Ellos dedujeron, consecuentemente, que la posibilidad de interacción entre el flúor de los compuestos fluorados con los que se impregnó el carbón activo y los gases nobles no podía ser completamente eliminada.

### 1.5 Descripción del estudio realizado

Para poder verificar la mayor adsorbabilidad frente al xenón que poseen los adsorbentes porosos y de gran área superficial como el carbón activado, tamiz molecular y la silica gel cuando los mismos son "activados" con compuestos derivados del flúor, cloro ú oxígeno, altamente electronegativos, se realizaron dos tipos de experiencias:

1) Las que involucraron la adsorción de xenón, solamente, en los adsorbentes mencionados, previamente impregnados con compuestos fluorinantes, clorinantes y/u oxigenantes, y midiendo, por la aplicación de los métodos volumétrico y gravimétrico, la cantidad de xenón adsorbida a diferentes temperaturas de trabajo. A estas experiencias las denominamos en adelante como en "equilibrio estático".

2) Las que involucraron la adsorción de xenón a partir de una corriente de gas carrier (nitrógeno) sobre carbón activado previamente impregnado con los mismos compuestos fluorinantes o clorinantes ya utilizados en las experiencias en equilibrio estático. Aquí se tuvieron en cuenta un conjunto de variables, tales como temperatura, tiempo de pasaje de los gases por las columnas, flujo del gas carrier, velocidad de la corriente gaseosa, depresión en línea, entre otras. A fin de poder medir la cantidad de xenón adsorbido, se trabajó con Xe-133 con portador, para poder luego determinar la actividad del Xe-133 existente en la columna de trabajo y la de referencia, en un multicanal. En adelante, a

\* Para Xe; para Kr fué del 9,5%, a 100°C (adsorbente:AbF/C)

estas experiencias las denominamos como en "equilibrio dinámico".

Con el fin de obtener más información acerca del proceso de quimisorción de xenón, se estudiaron las isothermas de adsorción, la magnitud de los calores de adsorción del gas noble en los diferentes adsorbentes impregnados y la caída de esos calores con el incremento en los volúmenes adsorbidos. Además, se hicieron espectros infrarrojos de "mulls" de carbón activo y carbón activo impregnado, al cual se le hizo adsorber xenón y, como fase líquida se utilizó vaselina ó Nujol.

Finalmente, se extrapolaron los resultados obtenidos en escala de laboratorio a las condiciones de trabajo que tendría la celda de procesamiento de gases de fisión. Se da un modelo de equipo, las dimensiones estimadas para la columna de carbón y las condiciones operativas indicativas para la recuperación del Xe-133.

## Sección II. ESTUDIOS EXPERIMENTALES

### 2.1 Adsorción en equilibrio "estático"

#### 2.1.1 Descripción del equipo de adsorción estática

El equipo utilizado para los estudios de adsorción se muestra en la Figura 1. El mismo cuenta esencialmente de un tubo múltiple (D) de vidrio Pyrex que sirve como sistema distribuidor para la transferencia de los gases de un recipiente a otro. Solidario a él se soldó un manómetro diferencial de mercurio (M). Este manómetro fué construído con un tubo de vidrio Pyrex en "U", escrupulosamente limpio, al que se le agregó mercurio, previamente purificado y secado. Para efectuar esta purificación se lo hizo pasar varias veces, de modo lento y continuo en chorro muy fino, a través de ácido nítrico al 5% con un poco de nitrato mercurioso, en un tubo de vidrio de 1,3 metros de largo y 3 cm de ancho. La operación se repite pero ahora se reemplaza la solución ácida por agua destilada, para lavarlo. Al mercurio ya purificado se lo hace pasar por un orificio pequeño practicado en el centro de un papel de filtro colocado dentro de un embudo y plegado en la forma habitual. Para secarlo bien se lo coloca dentro de un frasco conectado a una fuente de vacío y se lo calienta suavemente hasta que no haya más aparición de burbujas. El mercurio ya purificado y secado se pasa al tubo en "U" y se conectan ambas ramas, en forma provisoria, a la línea de vacío. Mientras se hace vacío se calienta en forma suave nuevamente para eliminar el resto de impurezas gaseosas. Finalmente, se pone por detrás una escala de papel milimetrado; este papel conviene plastificarlo previamente para evitar que las variaciones de humedad y temperatura ambiente tiendan a deformarlo.

Llaves del tipo "aguja" de vidrio Pyrex, con macho de teflón y O-ring de vitón, soldadas al múltiple sirven de conexión y cierre hermético para los diferentes componentes de la línea (estables y transitorios). Dos balones de 3 litros cada uno ( $R_5$  y  $R_6$ ) unidos a una llave vidrio-grasa siliconada-vidrio, se utilizan como almacenadores permanentes de gases. Otra llave similar a ésta, puede aislar el aparato del sistema de bombeo y/o conectarlo a una trampa ( $R_1$ ) rellena con carbón activado sumergida en nitróge-

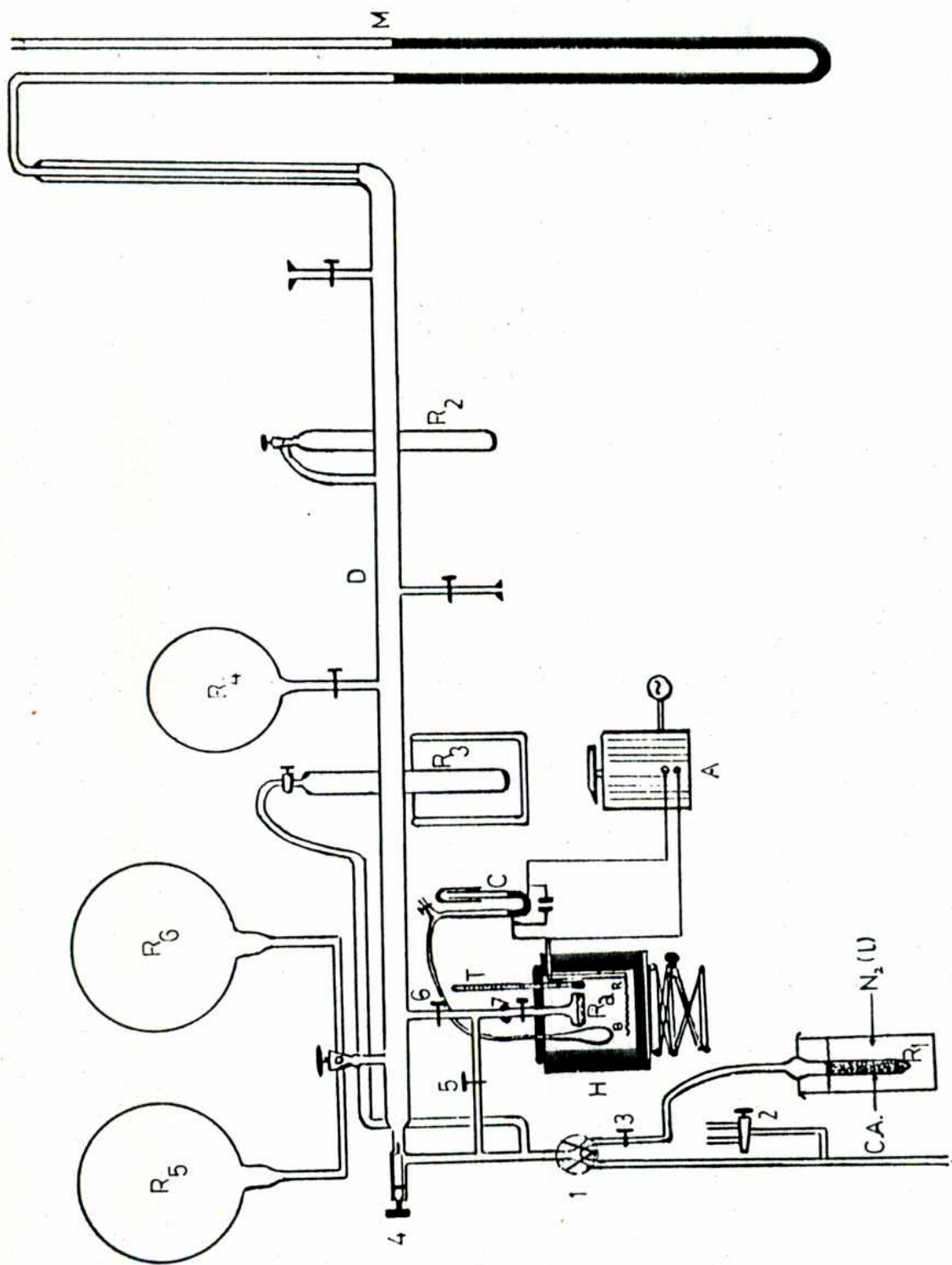


Figura 1. Equipo para la determinación de las isotermas de adsorción en equilibrio "estático".

no líquido para completar el desgasamiento del equipo de vacío. El recipiente ( $R_3$ ) es utilizado como trampa de condensación de xenón al sumergirlo en  $N_2$  líquido y sirve para recuperar el xenón existente entre las llaves 5, 6 y 7 cuando, a posteriori, es necesario retirar el recipiente de adsorción ( $R_a$ ) de la línea para pesarlo. Al recipiente de adsorción, que es de vidrio Pyrex, se le soldó una llave del tipo "aguja" de teflón-vidrio y una junta plana con la cavidad para alojar un O-ring de vitón y así unirlo a la línea que también posee otra junta plana. Ambas partes se unen con un broche metálico ajustable. Sin necesidad de agregarle ningún tipo de grasa al O-ring se logra un cierre muy bueno, ya que con él no se detectaron pérdidas dentro del rango de presiones con que se trabajó. En el recipiente ( $R_2$ ) se almacenará xenón de alta pureza. En las experiencias de adsorción isotérmica es necesario mantener a temperatura constante el recipiente ( $R_a$ ), el adsorbente y el gas que se adsorbe. Para tal fin se construyó un termostato con baño de aire y alimentación eléctrica. El "hornillo" (H) en sí mismo consta de dos recipientes cilíndricos de amianto, uno dentro del otro y, entre las paredes de los mismos, se relleno con arena. Dentro del cilindro interior de amianto se alojan el recipiente ( $R_g$ ), un termómetro (T), un bulbo de vidrio de paredes finas conteniendo aire (B), que está conectado al controlador de temperatura (C), utilizando la dilatación del gas contenido en él para mover el mercurio que hay en un tubo en "U" con contactos de iridio y, una resistencia de alambre de nicrom (R), apoyada en la base interna del hornillo y que está conectada al regulador de temperatura (C) y a un autotransformador variable (A). El hornillo se tapa con amianto y se apoya sobre un criquet. Completa el sistema un barómetro de mercurio para la medición de la presión atmosférica durante el curso de una dada experiencia. El manómetro diferencial con que cuenta este aparato fué empleado en los primeros ensayos pero, a posteriori, se cerró una de las ramas convirtiéndolo así en un manómetro absoluto de mercurio; de esta manera, nos independizamos de la presión atmosférica y tendremos por consiguiente menor error final.

El recipiente  $R_4$  se utilizó como bulbo de almacenamiento y reserva de xenón, para transferir parte del volumen gaseoso contenido en él a  $R_2$ , cuando fuese necesario.

Como detalles adicionales del rango en el que trabajan y de la preparación previa de los componentes del equipo instrumental utilizado en las experiencias de adsorción, podemos citar los siguientes:

a) Como ya se dijo anteriormente, al manómetro diferencial de mercurio se le cerró una de sus ramas convirtiéndolo en un manómetro absoluto con el fin de disminuir los errores de lectura. Este manómetro puede trabajar dentro del rango de 0 a 500 Torr y, para las lecturas de las presiones en la escala milimetrada se utilizó una lupa de 8X, con la cual puede leerse la presión del gas con un error de  $\pm 0,1$  Torr.

b) Después de hacer vacío en la línea con la bomba mecánica se llega a, aproximadamente, 1 Torr; a partir de aquí se conecta el recipiente  $R_1$  que contiene carbón activado y está sumergido en un termo con nitrógeno líquido. Paralelamente, con la llama de un mechero se calienta todo el equipo de vacío para eliminar los gases residuales que están presentes en la superficie del vidrio. Así, puede bajarse la presión de línea hasta alrededor de  $10^{-4}$  Torr (y, en algunos casos, por debajo de este valor). Para determinar esta bajas presiones se utilizó un manómetro McLeod.

c) El controlador de temperatura para el termostato puede mantener una dada temperatura prefijada entre  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .

d) El hornillo y sus componentes internos están preparados para resistir temperaturas de hasta  $500^{\circ}\text{C}$  durante períodos prolongados de tiempo.

e) Todo el circuito donde circula el gas noble es enteramente de vidrio Pyrex. Se evitó el uso de mangueras o componentes de plástico puesto que es sabido que "todos los polímeros orgánicos son permeables a todos los gases".

f) Tanto el flúor como los compuestos fluorados atacan al vidrio, en mayor o menor medida, dependiendo del grado de reactividad del compuesto y de las condiciones de operación. Para disminuir la posibilidad de ataque al  $R_2$  por parte de los compuestos fluorados con que se impregna el adsorbente, se procedió a su "curtido" atacándolo ligeramente con el compuesto fluorado en estudio.

### 2.1.2 Adsorbente [carbón activado]/Adsorbato [xenón]

El adsorbente con el que se trabajó en primer término fué carbón activado especialmente preparado para cromatografía de gases de 0,50-0,75 mm [Merck]. Como no se conocía su densidad aparente —que es el peso de un cm cúbico de gránulos de adsorbente, excluyendo el volumen del espacio intersticial entre ellos— y, ese dato era necesario para saber cual era el volumen que ocuparía dentro del recipiente de adsorción, se la determinó por dos métodos: uno por el uso de un picnómetro y agua destilada como líquido de llenado y, el otro, por desplazamiento de mercurio.

En el primer método se pesa el carbón activado, luego se le agrega agua desgasificada y se hierve 10 minutos; luego, se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente, se retira el carbón activado del agua y se lo coloca sobre un papel de filtro para secarlo ligeramente y se vuelve a pesar. Después de este proceso se utiliza el picnómetro ya que el carbón está saturado de agua y no adsorberá más [lo que nos interesaba era la densidad aparente y no la específica].

En el segundo caso se utilizó un pequeño recipiente cilíndrico que terminaba en un tubo capilar aforado. Estando vacío el recipiente y previamente pesado, se hizo ingresar mercurio y se pesó nuevamente. Luego del vaciado, se le agrega el carbón activado y se vuelve a llenar con mercurio, verificándose la nueva masa total. La diferencia de masa dividida por la densidad del mercurio a la temperatura de la experiencia, nos da el volumen del mercurio desplazado. Luego, para obtener la densidad aparente simplemente dividimos la masa del carbón activado inicial por el volumen del mercurio desplazado.

Los resultados obtenidos por ambos métodos fueron bastante coincidentes y las diferencias, luego de hacer propagación de errores, estuvieron en la tercera cifra decimal:  $0,709 \pm 0,001$  g/cm<sup>3</sup> por el primer método y  $0,702 \pm 0,001$  g/cm<sup>3</sup> con el segundo método.

El adsorbato utilizado fué xenón natural de alta pureza [99,995%].

Conocida la densidad aparente del carbón y determinado el volumen interno del recipiente de adsorción, previamente desgasado,

deducimos cuál es el volumen que queda "libre" para el xenón, descontándole el volumen de la masa de carbón activo que se utilizó en cada experiencia.

#### 2.1.2.1 "Activación" del adsorbente

Los adsorbentes utilizados en este trabajo —carbón activado, zeolita, silica gel— ya han sido preparados o "activados" previamente en los laboratorios que los producen, para así aumentar la captación de gases en general. A la "preparación" del adsorbente hay que agregar el desgasamiento en vacío y a temperaturas comúnmente elevadas durante un período prolongado de tiempo. Sin embargo, para lograr una mayor afinidad de los mismos a los gases nobles, los impregnaremos con pequeñas cantidades de sustancias fluoradas, cloradas u oxigenadas —es decir, con aquellas que contengan a los elementos más electronegativos— y que, además, posean buenas cualidades fluorinantes, clorinantes u oxigenantes; con lo cual debería producirse una mayor adsorción de los gases nobles más pesados que, por otra parte, son los más fácilmente polarizables.

De especial importancia es la presencia de un número suficiente de poros que, en el caso particular del carbón activado es muy elevado, en los cuales se depositan las sustancias impregnantes pero, por otra parte, la cantidad de estas sustancias no debe ser excesiva, en relación a la masa de adsorbente, pues entonces el efecto sería contrario, ya que los poros se colmatarían, el área superficial disponible para el gas disminuiría y, consecuentemente, estaríamos en presencia de un adsorbente "envenenado".

La estructura química de la superficie del carbón activo antes y después de la impregnación es muy importante, pero poco se conoce acerca del mecanismo involucrado. Además, la composición de las sustancias impregnantes y los métodos de impregnación, en general, están protegidos como secretos militares e industriales y, por ende, poca información ha sido publicada al respecto.

##### 2.1.2.1.1 Impregnación con AgF — Isotermas

Como primer ensayo se seleccionó al fluoruro de plata por los siguientes motivos:



a) Es un activo agente fluorinante.

b) Es bastante soluble en agua (182 g/100 cm<sup>3</sup> a 15,5°C). Que pueda disolverse en agua o en algún otro solvente, sin sufrir descomposición, es útil a los fines de la impregnación homogénea del carbón activado.

c) La "carga electrónica parcial" sobre el flúor en este compuesto es de -0,38. Los compuestos en los cuales el flúor adquiere una carga pequeña son relativamente inestables y activos agentes fluorinantes.

d) Las temperaturas de fusión y ebullición son, respectivamente, 435 y 1159°C. Al no ser las temperaturas aludidas demasiado bajas, las presiones de vapor tampoco serán importantes y, por ende, evitaríamos la volatilización del material impregnante dentro de la línea de vacío.

e) Las fuerzas totales que mantienen a los átomos unidos en un dado compuesto pueden ser evaluadas a partir de mediciones termodinámicas, en función de las energías de atomización [95]. La energía total de atomización es simplemente la suma de las entalpías de atomización de los elementos componentes separados menos la entalpía estándar de formación del compuesto. Es precisamente esta energía de atomización la que da una indicación bastante realista del grado de estabilidad de un compuesto determinado. En nuestro caso específico, el fluoruro de plata tiene un valor de 135,6 Kcal/equivalente, menor que el valor correspondiente al fluoruro de rubidio, 170 Kcal/eq., utilizado por Cejnar y Wilhelmvá para la impregnación de carbones activos. Además, la carga electrónica parcial sobre el flúor en el  $\text{AgF}$  es de -0,88 y como fluorinante es más bien débil.

La técnica empleada para impregnar este adsorbente consistió en saturar el carbón activo con la disolución impregnante pero, teniendo presente que la cantidad de agua destilada utilizada como solvente del  $\text{AgF}$  debe ser la mínima y necesaria como para trasladar al adsorbente la sustancia de interés a la concentración requerida y en forma total y homogénea. En este caso se llegó a determinar que el carbón de referencia absorbe hasta 0,73 cm<sup>3</sup> de agua por gramo. En esta primera etapa de pruebas se partió de una

concentración de AgF con respecto a la masa de carbón de 3,3%P/P (0,5% P/P de F). La secuencia que se siguió fué: deshidratar parcialmente el carbón colocándolo dentro de un desecador al vacío y dejándolo en él varios días; luego, se pesan aproximadamente dos gramos y se le agregó la solución de AgF ya preparada mediante una jeringa de plástico a la que se le acopló una aguja metálica previamente fluorinada y, mientras se hacía caer el fino chorro de solución fluorinante sobre el carbón, se mezclaba permanentemente para logra una impregnación homogénea y, finalmente, se colocó el carbón activado ya tratado en un desecador al vacío y al abrigo de la luz, pues el AgF es fotosensible.

Antes de llevar a cabo las experiencias hubo que desgasar el carbón activado; para ello, se colocó la cantidad preparada de adsorbente en el recipiente de adsorción y se unió el mismo a la línea de vacío en la forma ya descripta anteriormente. El desgasamiento comenzó haciendo vacío en la línea y en el  $R_a$ , a  $25^{\circ}\text{C}$  durante 6 horas y luego 6 horas más a  $130^{\circ}\text{C}$ . Desde ya que el desgasamiento no fué total, puesto que para ello habría que haber somtido al carbón a temperaturas cercanas a los  $1000^{\circ}\text{C}$ , pero el objeto de bajar la temperatura de desgasamiento conlleva la idea de disminuir el riesgo de volatilización y/o descomposición del compuesto fluorado presente. No obstante, considerando que las condiciones iniciales en lo que hace al proceso de desgasamiento serán iguales tanto para el carbón activado sin impregnar como para el impregnado, cualquier diferencia en la cantidad de gas adsorbido a una misma presión en cada tanda de experiencias, nos dará una idea cuantitativa del grado de retención de xenón que se produzca.

Las experiencias sobre adsorción que frecuentemente se realizan, consisten en la medida de la relación entre la cantidad de gas adsorbido sobre una determinada masa de adsorbente, y la presión con que actúa este gas. Estas medidas se realizan, de ordinario, a temperatura constante y los resultados se representan gráficamente en la llamada isoterma de adsorción. Lo que se mide experimentalmente es, o bien el volumen de gas adsorbido por una dada masa de adsorbente, o la variación de peso que experimenta el adsorbente cuando ha estado en contacto con el gas a una determinada presión de equilibrio. En nuestro caso, como prócedimento de medida se empleó una combinación de los métodos gravimétrico y

volumétrico, es decir, se confeccionó un gráfico de incrementos de presión de xenón en función de la masa del mismo, para lo cual hubo que pesar el recipiente de adsorción con el adsorbente para cada presión de equilibrio alcanzada por el adsorbato; posteriormente, este mismo gráfico se utilizó para determinar la masa de xenón adsorbida a partir de la lectura de la presión manométrica antes y después de lograrse el equilibrio gas/sólido.

Luego de la etapa de desgasamiento se comenzaron a efectuar las pruebas de adsorción a diferentes temperaturas: 25, 50, 75, 100 y 125°C. Primero se trabajó con carbón activado sin impregnar el cual sirvió de referencia y, posteriormente, se usó el carbón activado impregnado con AgF al 3,3% P/P.

Después de lograr un buen vacío en la línea (aproximadamente  $10^{-4}$  Torr), se permitió la entrada de un pequeño volumen de xenón, registrándose la presión correspondiente; luego, se abrió la llave del recipiente de adsorción —previamente termostatzado a la temperatura de la experiencia— y, en aproximadamente 15 minutos se alcanzó el equilibrio. Se registró la nueva presión de xenón y así se tuvo un  $\Delta p$  que nos dió directamente la masa del gas que penetró en el recipiente ( $A_a$ ), más la masa de Xe adsorbida por el carbón. Como lo que nos interesaba era solamente la masa de gas adsorbida por el carbón activo, hubo que descontar la masa de gas que había en el recipiente, para lo cual se hizo uso de la ley de los gases ideales, puesto que se estaba trabajando con un gas noble, a bajas presiones y temperaturas bastante alejadas del punto de licuación del xenón, con lo cual las interacciones entre los átomos se pueden desprestigiar. Además, se tuvo en cuenta para los cálculos, la densidad aparente del carbón activado ya obtenida anteriormente. La expresión matemática utilizada fué la siguiente:

$$\frac{m_{Xe(c)}}{m_c} = \frac{m_{Xe} - \frac{p (V_r - [m_c/\delta_c]) M}{R.T}}{m_c} \quad (2.1)$$

donde,  $m_{Xe(c)}$  = masa de xenón adsorbida en el carbón (mg)

$m_{Xe}$  = masa de xenón total —la adsorbida y la no adsorbida existente dentro del  $A_a$ — (mg)

- $m_c$  = masa de carbón desgasado [g]
- $p$  = presión final de xenón una vez alcanzado el equilibrio [Torr]
- $V_r$  = volumen del recipiente de adsorción vacío [cm<sup>3</sup>]
- $\delta_c$  = densidad aparente del carbón activado [g/cm<sup>3</sup>]
- $M$  = peso atómico del xenón [131,30 . 10<sup>3</sup>mg/mol]
- $T$  = temperatura absoluta [°K]
- $R$  = constante de los gases [6,236 . 10<sup>4</sup>Torr.cm<sup>3</sup>/°K.mol]

Los valores experimentales obtenidos están dados en las Tablas 1 y 2 y son expresados como la masa de xenón adsorbida en miligramos por gramo de adsorbente en función de la presión de xenón en Torr (Fig.2). Podemos observar en el gráfico que para cada temperatura tenemos dos curvas isotérmicas; la superior corresponde a la adsorción sobre carbón activo impregnado con AgF al 3,3%, y la inferior al proceso de adsorción utilizando carbón activo sin impregnar. Si bien cuando aumenta la temperatura disminuye la adsorción de xenón, fenómeno éste propio de la adsorción física, la cantidad de gas adsorbido con el carbón impregnado —dentro de cada par de curvas— es mayor. Asimismo, este efecto se hace cada vez más marcado a medida que las isoterms son de mayor temperatura, especialmente dentro del rango de las bajas presiones, donde la superficie del adsorbente no está totalmente cubierta por los átomos gaseosos.

La ecuación de Freundlich en su forma linearizada está dada por:

$$\log V = \log a + \frac{1}{n} \log p \quad (2.2)$$

donde  $V$  es el volumen adsorbido de gas xenón por gramo de adsorbente, reducido a presión y temperatura normales,  $a$  y  $n$  son constantes para el adsorbato y el adsorbente dado a la temperatura que se considera y,  $p$  es la presión de xenón de equilibrio.

La correspondencia de los valores experimentales con la ecuación (2.2) fué bastante buena y, ajustando los puntos por cuadrados mínimos pudieron obtenerse las constantes de la misma (Tabla 3). Los coeficientes de correlación de las rectas fueron la unidad en todos los casos (con excepción de un caso que fué 0,99).



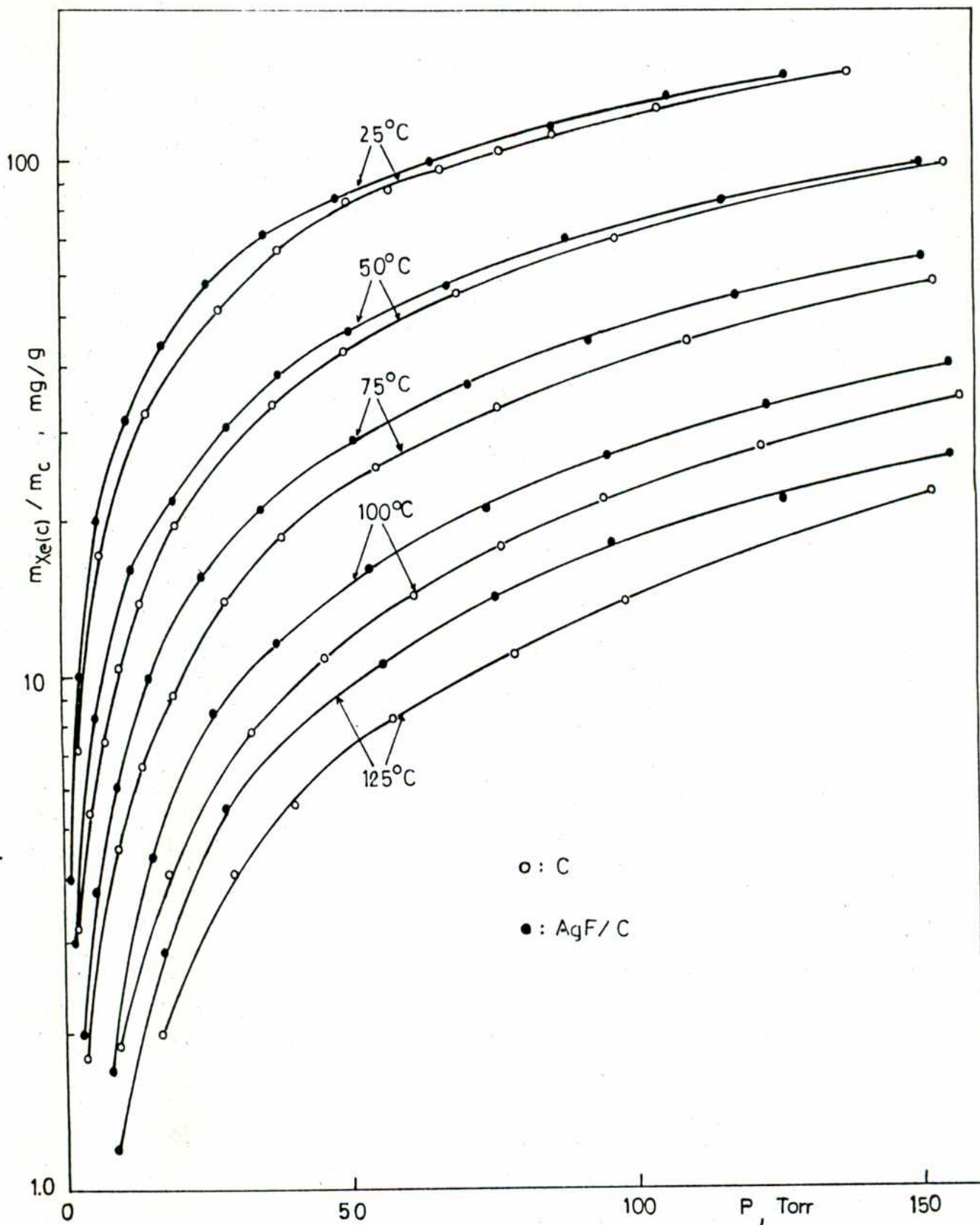


Figura 2. Isothermas de adsorción de xenón sobre carbón activo y sobre carbón activo impregnado con AgF al 3,3% P/P, a 25, 50, 75, 100 y 125°C.

Tabla 3. Coeficientes de la ecuación de Freundlich (2.2) obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de xenón en carbón activo sin impregnar e impregnado al 3,3% P/P con fluoruro de plata.

T (°C)	Adsorbente	a	1/n	Coefficiente de correlación
25	Carbón	0,70	0,75	1,0
	AgF/Carbón	0,76	0,75	0,99
50	Carbón	0,25	0,85	1,0
	AgF/Carbón	0,39	0,76	1,0
75	Carbón	0,10	0,93	1,0
	AgF/Carbón	0,13	0,92	1,0
100	Carbón	0,035	1,0	1,0
	AgF/Carbón	0,043	1,0	1,0
125	Carbón	0,016	1,1	1,0
	AgF/Carbón	0,022	1,1	1,0

Tabla 4. Volúmenes de gas xenón adsorbido expresado en cm<sup>3</sup>(TPN), a bajas presiones de equilibrio y a diferentes temperaturas de adsorción. Adsorbentes: carbón activo y carbón activo impregnado con AgF al 3,3% P/P.

T (°C)	Adsorbente	5 Torr		10 Torr		15 Torr	
		V[TPN] [cm <sup>3</sup> ]	ΔV [%]	V[TPN] [cm <sup>3</sup> ]	ΔV [%]	V[TPN] [cm <sup>3</sup> ]	ΔV [%]
25	Carbón	2,3	17	4,0	20	5,6	21
	AgF/Carbón	2,7		4,8		6,8	
50	Carbón	0,99	21	1,8	22	2,6	23
	AgF/Carbón	1,2		2,2		3,2	
75	Carbón	0,44	23	0,85	29	1,3	31
	AgF/Carbón	0,54		1,1		1,7	
100	Carbón	0,17	29	0,36	30	0,56	32
	AgF/Carbón	0,22		0,47		0,74	
125	Carbón	0,093	29	0,20	30	0,32	31
	AgF/Carbón	0,12		0,26		0,42	

Teniendo en cuenta el volumen de gas xenón adsorbido, expresado para condiciones de temperatura y presión normales, por ambos tipos de adsorbentes y, considerando las isotermas ya aludidas a bajas presiones de equilibrio, podemos observar que en la zona de los 10 Torr y 25°C el  $\Delta V$  fué del 20%, en tanto, a la misma presión y 125°C el  $\Delta V$  fué del 30% de aumento en la capacidad de adsorción del carbón impregnado en relación al no impregnado (Tabla 4). Como vemos, a bajas presiones de equilibrio, el aumento comparativo en la capacidad de retención de xenón se hace más pronunciado a medida que se incrementa la temperatura, hasta llegar a un máximo entre 100 y 125°C.

Estos resultados nos muestran que hubo otro tipo de interacción, diferente a las fuerzas de van der Waals y que, es muy probable que sea de origen químico (quimisorción débil). Consecuentemente, se puede hablar de una eventual alteración de la nube electrónica del xenón por el fluoruro de plata soportado en el carbón activado y mayor atracción hacia la superficie del adsorbente, coadyudando al proceso de adsorción física que paralelamente está presente.

Se probó de duplicar la concentración de impregnante (6,6% P/P de AgF) pero esto no significó una mejora en la capacidad de adsorción del carbón frente al xenón sino, por el contrario, disminuyó ligeramente.

#### 2.1.2.1.2 Impregnación con HF - Isotermas

El fluoruro de hidrógeno anhidro es un agente fluorinante muy bueno, especialmente para convertir diversos óxidos e hidróxidos en sus fluoruros respectivos y agua. Posee un punto de fusión de -83,1°C y un punto de ebullición de 19,9°C; la "carga parcial" sobre el flúor es de -0,25 y su energía de atomización es de 135 Kcal/equivalente.

Dado que este ácido ataca al vidrio y otros silicatos para formar  $\text{SiF}_4$  y agua, fué necesario preparar el interior del recipiente de adsorción ( $R_a$ ), construído en vidrio pyrex, para reducir al mínimo las interacciones de este ácido con el vidrio. Para ello, dicho recipiente fué atacado previamente con una solución diluída de AgF y, después de calentarlo a sequedad, se calentó aún más hasta que el film depositado tomó un ligero color amarillo.



La parte superior del recipiente y las demás partes de vidrio que componían el sistema que recorrería el gas, fueron bañadas con un film adherente de teflón (OAK, TFE spray). En el cuello de la llave teflón-vidrio del  $R_a$  se colocó un pequeño cilindro desmontable, hecho con una malla de acero inoxidable [tamiz] atacada con una solución de HF en caliente y que cumpliría la función de evitar el pasaje de gránulos de carbón hacia el múltiple cuando se hace vacío. Este cilindro tiene una base en el extremo que da al interior del  $R_a$  construída con la misma malla de acero. El  $R_a$  fué después desgasado en la línea de vacío durante una hora y a 300 - 400°C de temperatura; posteriormente, fué pesado para determinar la masa del mismo vacío y al vacío. Seguidamente, se llenó con agua bidestilada y hervida, se pesó y, considerando la densidad del agua a la temperatura del ambiente, se determinó su volumen interno: 23,108 cm<sup>3</sup>.

Ya tratado el  $R_a$ , se procedió a la carga con carbón activado [aproximadamente unos 6 gramos] y se comenzó con el desgasamiento una vez acoplado a la línea de vacío. Después de 3 horas a 20°C, 4 horas a 300-500°C y 25 horas a 500°C, se dió por concluída la etapa de desgasamiento por constancia en peso del recipiente con el adsorbente.

Seguidamente había que incorporarle el fluoruro de hidrógeno anhidro, para lo cual se contó con una sal que al descomponerse por el calor desprende HF; dicha sal es el fluoruro ácido de potasio (KF.HF). Se pesaron 0,2226 gramos de KF.HF y se colocó la sal en un recipiente Pyrex al cual previamente se lo había atacado en su interior con este mismo compuesto. Luego, se expuso el recipiente al calor de un mechero hasta que la sal fundiera (225°C), se dejó enfriar y se conectó a la línea de vacío. También se acopló a la línea el  $R_a$ . Ambos recipientes estaban conectados entre sí por un tubo acodado de vidrio (fluorinado previamente) con juntas planas y O-ring de vitón. A su vez, este tubo acodado estaba soldado a la línea de vacío y, una llave de teflón-vidrio con cierre de vitón, aislaba al mismo del múltiple en el momento del desprendimiento del HF, de manera que este gas estuviera en contacto con muy poco material de vidrio.

Una vez logrado un buen vacío, se cierra la llave que conecta el tubo acodado con el múltiple, se abre la llave del  $R_a$  y se co-

mienza con el calentamiento del KF.HF. La sal primero funde y después se continúa calentando lentamente hasta los 500°C. Después de tres horas cesa el desprendimiento de HF que fué adsorbiéndose permanentemente por el carbón activado a temperatura ambiente. Se cierra la llave del  $R_a$  y se pesa: se incorporaron al carbón 47,2 mg de HF, lo que implica un 0,86% por gramo de adsorbente [masa de carbón activado desgasado antes de la impregnación: 5,4162 g]. Luego se procedió al desgasamiento [para eliminar fundamentalmente el agua formada] a 130°C durante 7 horas.

El carbón así tratado quedó listo para las pruebas de adsorción de xenón. Las mismas se realizaron a 25 y 50°C y, se compararon con otras pruebas en las que se utilizó carbón activado sin impregnar pero desgasado a 400-500°C durante 24 horas.

Los resultados obtenidos se detallan en las tablas 5 y 6, graficándose luego la masa de xenón adsorbida por gramo de carbón activo [mg/g] en función de la presión de xenón de equilibrio [Torr], figura 3 [gráfico semi-log].

Aplicando luego la ecuación de Freundlich en su forma linealizada a los datos experimentales, figura 4, podemos observar que, mientras el carbón activado sin impregnar responde a la misma dentro del rango de presiones y temperaturas involucradas, como asimismo lo hace el carbón activo impregnado con HF a 25°C, no sucede lo mismo con este último adsorbente a 50°C; el gráfico log-log a esta temperatura consiste de dos partes lineales, una va de 0,7 a 5,6 Torr y la otra de 5,6 a 28,4 Torr. Dado que las pendientes de ambas rectas son sólo ligeramente diferentes, podemos decir que hay una pequeña alteración del comportamiento de este adsorbente impregnado frente al xenón; por otro lado, las curvas isotérmicas también coinciden en afirmar que, en este caso, la adsorción de xenón aumenta, comparativamente, cuando aumenta la temperatura.

A 25°C, puede observarse un aumento discreto en la retención de xenón por parte del carbón activo impregnado, especialmente por debajo de los 5 Torr de presión; a presiones mayores, el poder de captación de xenón disminuye y la curva tiende a hacerse asintótica a la del carbón activo sin impregnar. A 50°C, en todo el rango de presiones considerado, el carbón activo impregnado con HF posee una capacidad de adsorción de xenón marcadamente mayor que la del mismo adsorbente sin impregnar.

Tabla 5. Adsorción de xenón en carbón activo sin impregnante, a 25 y 50°C. Desgasamiento previo: 1,5 horas a 30°C + 24 horas a 400-500°C.

25°C		50°C	
p	$\frac{m_{Xe(c)}}{m_c}$	p	$\frac{m_{Xe(c)}}{m_c}$
(Torr)	(mg/g)	(Torr)	(mg/g)
0,4	2,0	1,0	1,6
1,2	5,6	2,9	4,2
3,0	11,6	5,8	7,7
5,8	19,5	9,6	11,7
9,8	30,0	14,3	16,8
15,0	41,1	19,6	22,1
21,2	52,4	25,9	27,5
28,8	63,3	30,0	31,9

Tabla 6. Adsorción de xenón en HF/C, a 25 y 50°C. Concentración de HF: 0,86% P/P. Desgasamiento previo: 3 horas a 20°C + 4 horas a 300-500°C y 25 horas a 500°C.

25°C		50°C	
p	$\frac{m_{Xe(c)}}{m_c}$	p	$\frac{m_{Xe(c)}}{m_c}$
(Torr)	(mg/g)	(Torr)	(mg/g)
0,2	1,5	0,7	1,1
0,8	4,4	1,8	2,9
2,0	8,3	3,4	5,5
3,4	12,9	5,6	8,7
5,6	18,8	8,6	12,5
8,2	25,0	13,3	18,2
11,7	33,3	20,4	26,1
16,2	41,5	28,4	34,4
21,9	51,3		
28,6	62,0		

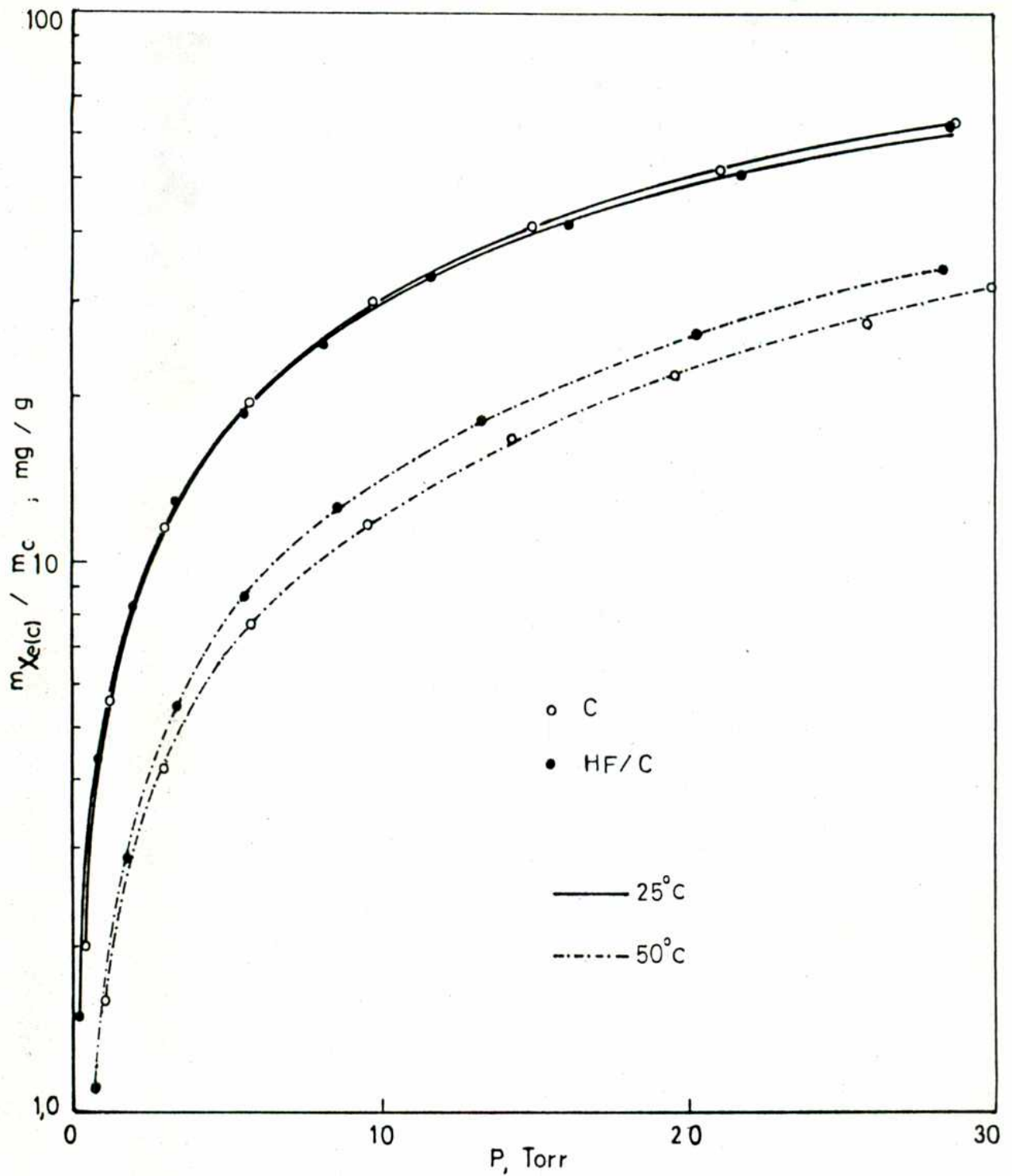


Figura 3. Isothermas de adsorción de xenón en carbón activo sin impregnar e impregnado con HF al 0,86% P/P, a 25 y 50°C.

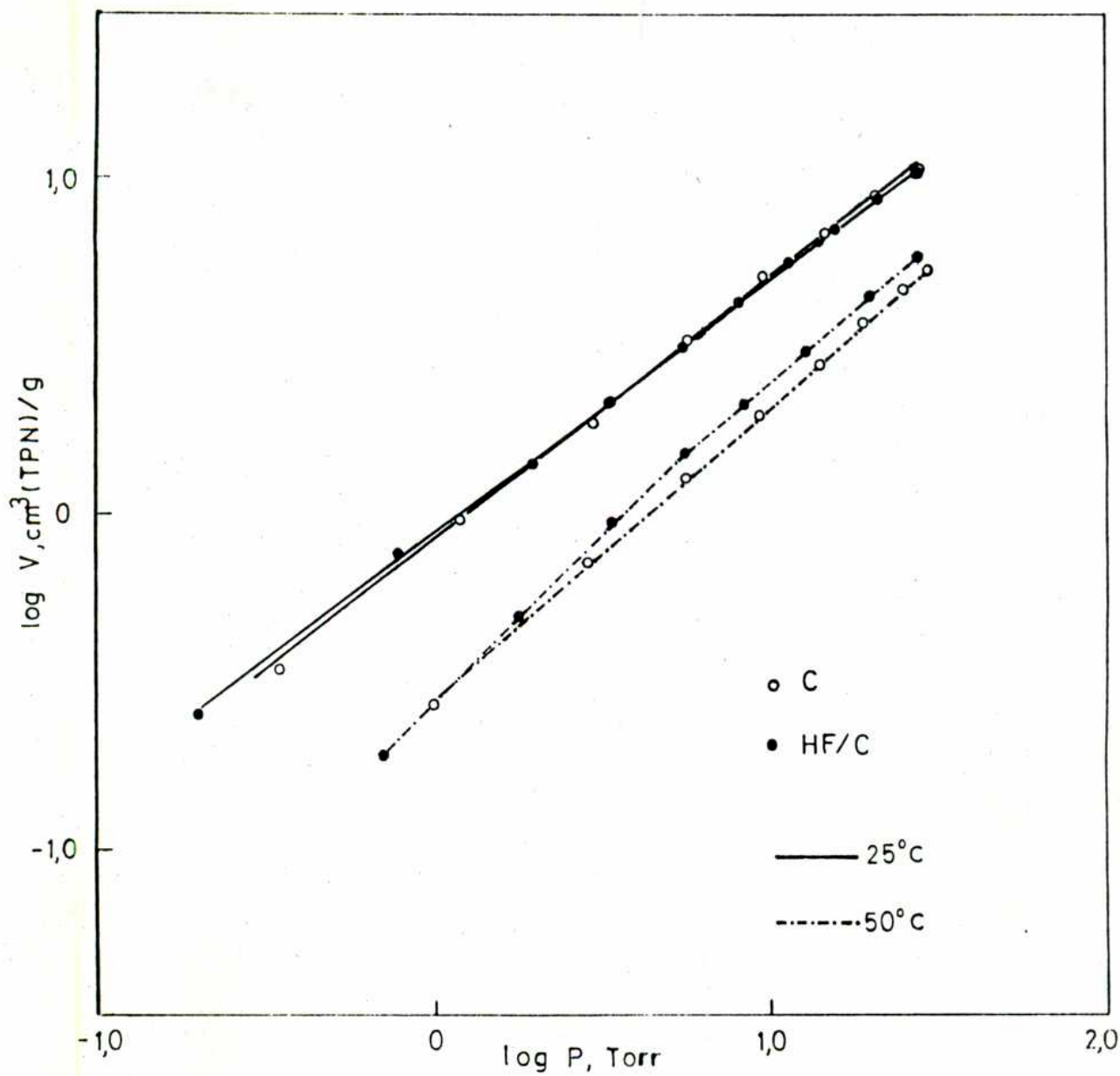


Figura 4. Isothermas log-log para la adsorción de xenón en carbón activo comparadas con las de carbón activo impregnado con HF al 0,86% P/P, a 25 y 50°C.

### 2.1.2.1.3 Impregnación con SnCl<sub>4</sub> y SnCl<sub>4</sub>+HF-Isotermas

El cloruro de estaño (IV), SnCl<sub>4</sub>, es un líquido incoloro, móvil, no electrolito, mal disolvente y enérgicamente fumante debido a su inmediata hidrólisis en contacto con la humedad atmosférica [fué usado en la primera guerra mundial para formar cortinas de humo]. Su punto de fusión es -33,3°C y el de ebullición 113°C; la carga electrónica parcial sobre el cloro es de -0,10 y la entalpía de atomización es de 79,6 Kcal/equivalente.

El estaño reacciona con el cloro a temperatura ambiente formando cloruro de estaño (IV). Para producir este compuesto en el laboratorio, se partió de una corriente de cloro producida por calentamiento moderado de dicromato de potasio y ácido clorhídrico concentrado. El cloro producido fué despojado del agua que traía por burbujeo del mismo en ácido sulfúrico concentrado. La corriente de cloro seco entonces reaccionaba con estaño granulado para producir SnCl<sub>4</sub>. El mismo luego se fraccionó en ampollas de vidrio selladas.

Antes de efectuar las pruebas de adsorción con los carbones activos impregnados, se desgasó otra partida de carbón activado (sin impregnar), una hora a temperatura ambiente y 8 horas a 350°C. El carbón así desgasado sirvió para efectuar las isotermas de adsorción que a posteriori servirían como referencia. Las pruebas de adsorción de xenón se realizaron a 25, 37 y 50°C, y los resultados obtenidos están dados en la Tabla 7.

Por otra parte, el carbón activo destinado a ser impregnado, fué desgasado de manera similar, es decir, una hora a 26°C más 8 horas a 350°C. La secuencia del desgasamiento fué: a medida que iba subiendo la temperatura y, hasta los 350°C, se evacuó en forma continua la línea de vacío a la que estaba acoplado el R<sub>a</sub> con el adsorbente por medio de la bomba mecánica; luego, en forma periódica, hasta que en la última hora se desconectó la bomba y se evacuó todo el sistema con la ayuda de una trampa que contenía carbón activo sumergida en nitrógeno líquido (-195,8°C); este procedimiento fué general y se siguió en todos los casos. Al carbón activado ya desgasado (3,1605 g) se le incorporó, por simple adsorción química a temperatura ambiente, una dada cantidad de SnCl<sub>4</sub> (0,3388 g), lo que significa un 9,7% P/P de SnCl<sub>4</sub>. A posteriori, se desgasó a 130°C durante una hora quedando un 9,6% de SnCl<sub>4</sub> combinado con el car

Tabla 7. Adsorción de xenón en carbón activo sin impregnar, a 25, 37 y 50°C. Desgasamiento previo: 1 hora a 26°C + 8 horas a 350°C.

25°C		37°C		50°C	
p	$\frac{m_{Xe(c)}}{m_c}$		$\frac{m_{Xe(c)}}{m_c}$		$\frac{m_{Xe(c)}}{m_c}$
(Torr)	(mg/g)	(Torr)	(mg/g)	(Torr)	(mg/g)
0,2	1,3	0,5	1,8	0,4	1,1
0,8	4,0	1,6	4,4	1,8	3,2
1,8	7,7	3,0	7,5	3,6	6,3
3,8	13,8	5,6	12,3	7,4	11,5
7,4	23,0	9,0	19,1	12,4	17,7
10,8	31,1	14,4	27,8	19,6	25,8
17,5	44,5	21,6	37,9	28,4	34,6
25,0	56,4	30,6	48,6		

Tabla 8. Adsorción de xenón en SnCl<sub>4</sub>/C, a 25 y 50°C. Concentración de SnCl<sub>4</sub>: 9,6% P/P. Desgasamiento previo: 1 hora a 26°C + 8 horas a 350°C.

25°C		50°C	
p	$\frac{m_{Xe(c)}}{m_c}$	p	$\frac{m_{Xe(c)}}{m_c}$
(Torr)	(mg/g)	(Torr)	(mg/g)
~0,0	1,5	0,3	1,4
0,8	4,5	1,8	3,4
2,8	9,6	5,0	6,7
6,2	16	9,5	10,5
10,6	23,6	26,8	23,6
16,7	32,4		
25,3	43,2		

bón, es decir, que la mayor parte quedó en el carbón activo, en tanto sólo un 0,1% se desgasó. Los datos obtenidos a partir de la adsorción de xenón a 25 y 50°C están tabulados en la Tabla 8, y los mismos se graficaron en la Figura 5. Este gráfico muestra que solo a muy bajas presiones de xenón [por debajo de los 2 Torr], se logra un pequeño aumento en la capacidad de adsorción del gas noble y, en general, la disminución es muy marcada.

Estas experiencias de adsorción realizadas con carbón activo impregnado con SnCl<sub>4</sub> revelaron que era factible su utilización, pero en menor proporción, pues de lo contrario se produce un envenenamiento del adsorbente. Consecuentemente, se procederá a efectuar una nueva tanda de experiencias pero, con menor cantidad de impregnante. Se desgasa el carbón activado de acuerdo a la misma secuencia anterior y posteriormente se le incorpora un 0,96% P/P de SnCl<sub>4</sub>. Luego, se desgasa a 75°C durante media hora y no se produjo desgaseamiento del impregnante ya que el mismo se combina directamente con el carbón activo. En este caso, 2,6250 g de carbón activo se impregnaron con 0,0255 g de SnCl<sub>4</sub>.

Los resultados de las isotermas de adsorción de xenón a 25, 37 y 50°C están dados en la Tabla 9 y se graficaron en la Figura 6. Como vemos, a las tres temperaturas involucradas, hay un importante aumento en la capacidad de adsorción de xenón por parte del carbón activo impregnado con SnCl<sub>4</sub> al 0,96% en relación a las curvas isotérmicas realizadas con carbón activo sin impregnar. El aumento [comparativo] es más marcado a medida que aumenta la temperatura y va disminuyendo cuando aumenta la presión de equilibrio de xenón.

Un gráfico log-log del volumen de gas xenón adsorbido [reducido a temperatura y presión normal] por gramo de adsorbente, en función de la presión de xenón de equilibrio se da en la Figura 7, el cual muestra que, para cada temperatura y, para el carbón activo impregnado, hay dos partes lineales, de manera que la ecuación de Freundlich [ec.2.2] cambia de coeficiente a, aproximadamente, los 3 Torr de presión de xenón. Asimismo, hay una transición de un tipo de comportamiento a otro, ya que la primera parte lineal responde también a la ecuación de Langmuir:

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{p}{V_m} \quad (2.3)$$



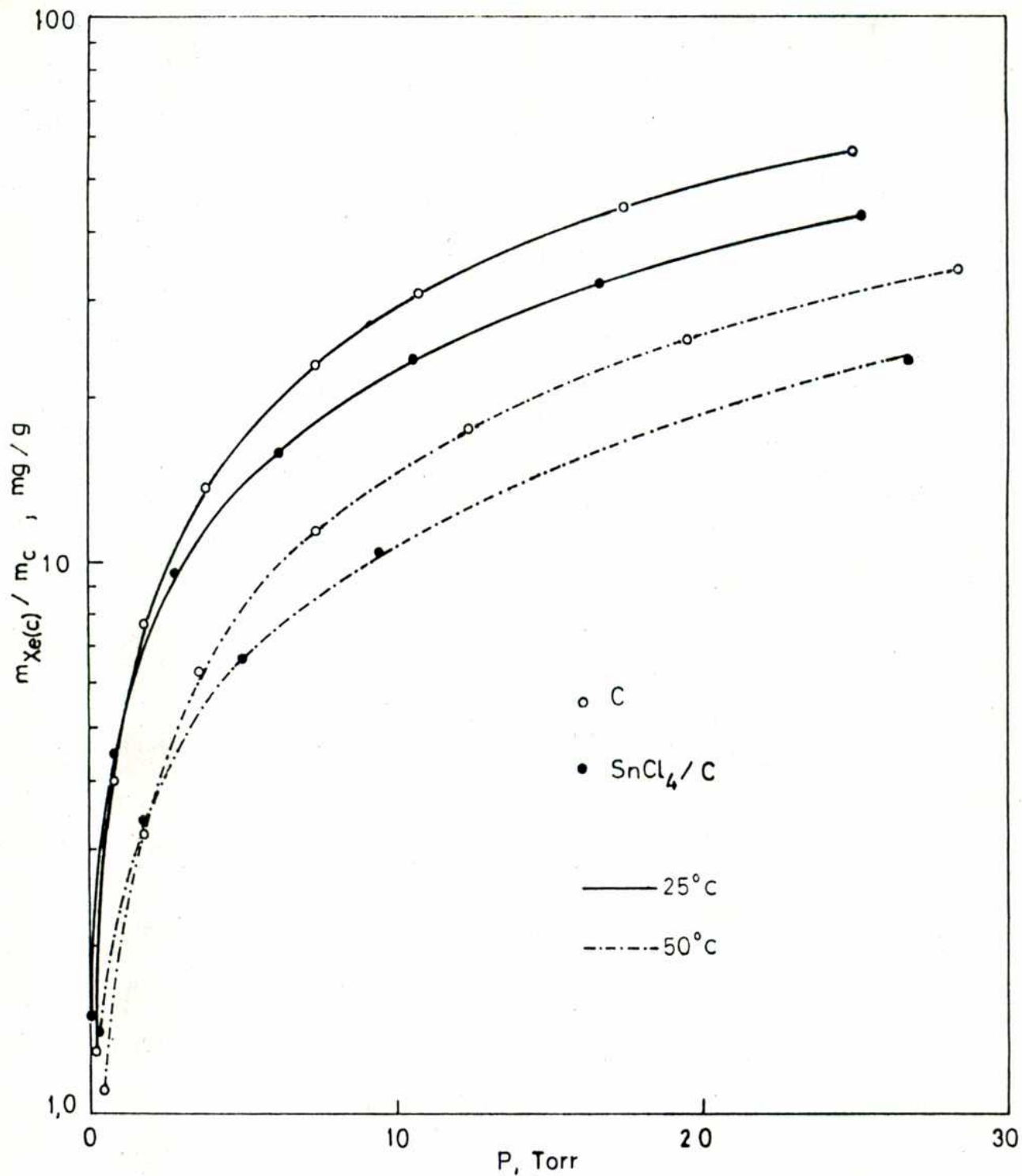


Figura 5. Isothermas de adsorción de xenón en carbón activo sin impregnar e impregnado con SnCl<sub>4</sub> al 9,6% P/P, a 25 y 50°C.

Tabla 9. Adsorción de xenón en SnCl<sub>4</sub>/C, a 25, 37 y 50°C. Concentración de SnCl<sub>4</sub>: 0,96% P/P. Desgasamiento previo: 1 hora a 26°C + 8 horas a 350°C.

25°C		37°C		50°C	
p	$\frac{m_{Xe(c)}}{m_c}$	p	$\frac{m_{Xe(c)}}{m_c}$	p	$\frac{m_{Xe(c)}}{m_c}$
(Torr)	(mg/g)	(Torr)	(mg/g)	(Torr)	(mg/g)
0,1	2,1	0,2	1,9	0,4	1,7
0,4	4,1	0,8	4,1	1,1	3,6
1,8	8,7	2,8	8,5	3,0	6,2
3,8	14	6,0	15	6,4	12
6,6	22	10,1	22,4	11,5	18,5
10,5	31,4	15,6	30,0	19,7	28,2
17,6	45,3	27,1	45,5	29,1	37,5
27,0	61,3				

Tabla 10. Adsorción de xenón en HF-SnCl<sub>4</sub>/C, a 25 y 37°C. Concentración de impregnantes, HF: 1,4% y SnCl<sub>4</sub>: 0,96% P/P. Desgasamiento previo: 1 hora a 26°C + 8 horas a 350°C.

25°C		37°C	
p	$\frac{m_{Xe(c)}}{m_c}$	p	$\frac{m_{Xe(c)}}{m_c}$
(Torr)	(mg/g)	(Torr)	(mg/g)
0,1	2,2	0,3	2,7
0,6	6,0	1,6	6,3
3,0	13	4,2	11
8,6	28	10,4	23,8
20,9	52,5	24,7	44,0

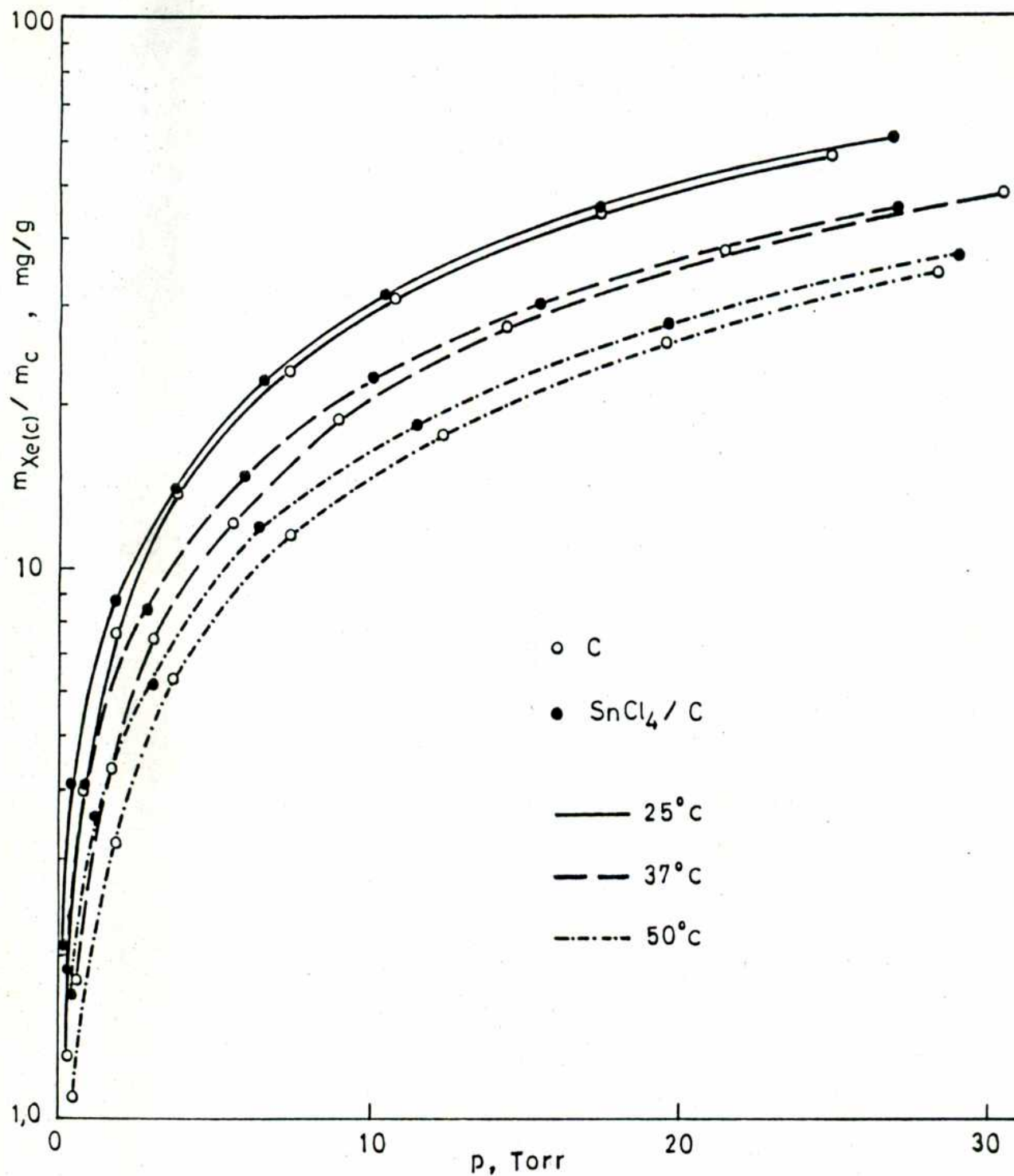


Figura 6. Isothermas de adsorción de xenón en carbón activo sin impregnar e impregnado con  $SnCl_4$  al 0,96 % P/P, a 25, 37 y 50°C.

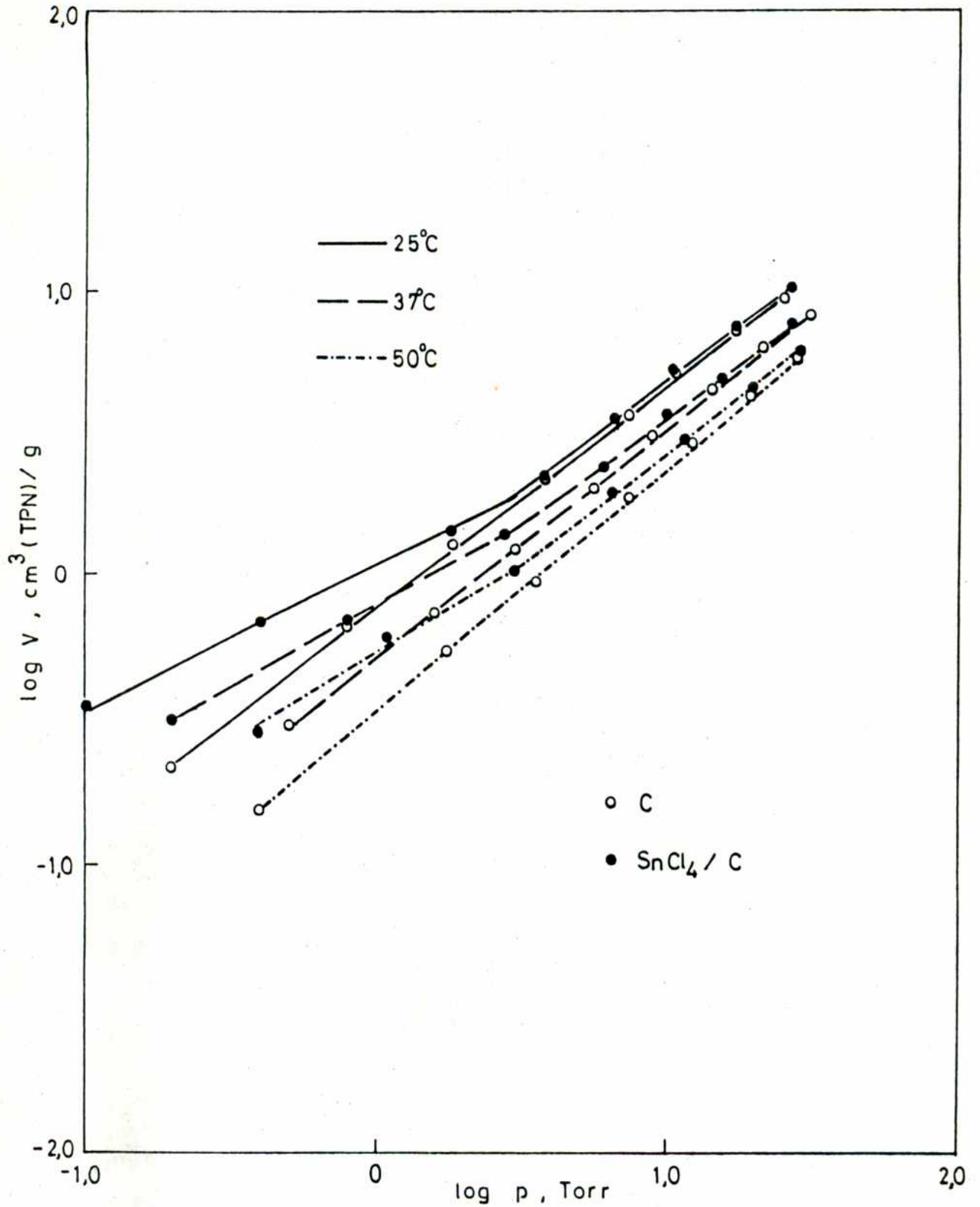


Figura 7. Isothermas log-log para la adsorción de xenón en carbón activo comparadas con las de carbón activo impregnado con SnCl<sub>4</sub> al 0,96 % P/P, a 25, 37 y 50°C.

donde  $p$  es la presión del adsorbato en equilibrio,  $V$  es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente,  $V_m$  es el volumen de una monocapa completa y  $K$  es la constante de equilibrio de adsorción de Langmuir.

Dado que la primera parte lineal aparentemente responde a la isoterma de Langmuir y la segunda parte lineal obedecería a la isoterma de Freundlich, podemos asumir, consecuentemente, que al completarse la monocapa a aproximadamente 3 Torr, continúa adsorbiéndose xenón de acuerdo al modelo de multicapas de adsorción física pero, esto será posteriormente verificado cuando se estudie el tipo de caída del calor de adsorción, para un dado adsorbente, con el volumen adsorbido de xenón.

En otro grupo de experiencias, se procedió a la incorporación de fluoruro de hidrógeno anhidro al carbón activado e impregnado con  $\text{SnCl}_4$  al 0,96%. El  $\text{SnCl}_4$  puro reacciona con HF en exceso para formar un doble haluro:  $\text{SnF}_4 \cdot \text{SnCl}_4$ . La idea era complementar la acción del compuesto clorado con otro haluro más electronegativo. En este caso, se hizo adsorber a temperatura ambiente 38,6 mg de fluoruro de hidrógeno anhidro sobre el carbón activo que ya tenía incorporado un 0,96% de  $\text{SnCl}_4$ . Luego del desgasamiento a  $70^\circ\text{C}$  durante 30 minutos y a  $90^\circ\text{C}$  durante otros 30 minutos más, se libera el agua formada y trazas de  $\text{SiF}_4$ , quedando fluorinado en parte el cloruro de estaño [IV] y, además, el carbón activado. La masa de HF incorporada al carbón implica un 1,4% P/P.

Los datos obtenidos con este carbón activado doblemente impregnado, están dados en la Tabla 10, donde figuran la presión de equilibrio de xenón,  $p$ , y la masa de xenón adsorbida por el carbón por gramo de adsorbente, a 25 y  $37^\circ\text{C}$ . Graficando luego estos valores, Figura 8, vemos que en todo el rango de presiones considerado, hay un marcado aumento en la capacidad de adsorción de xenón en relación al carbón sin impregnar, especialmente en la zona de las bajas presiones. Inclusive, hay una ligera mejora en relación al carbón impregnado solamente con  $\text{SnCl}_4$ . Expresando los valores de  $V$  y  $p$  en un gráfico log-log, Figura 9, se repiten las consideraciones ya expresadas anteriormente para el carbón activado e impregnado con  $\text{SnCl}_4$  al 0,96% P/P.

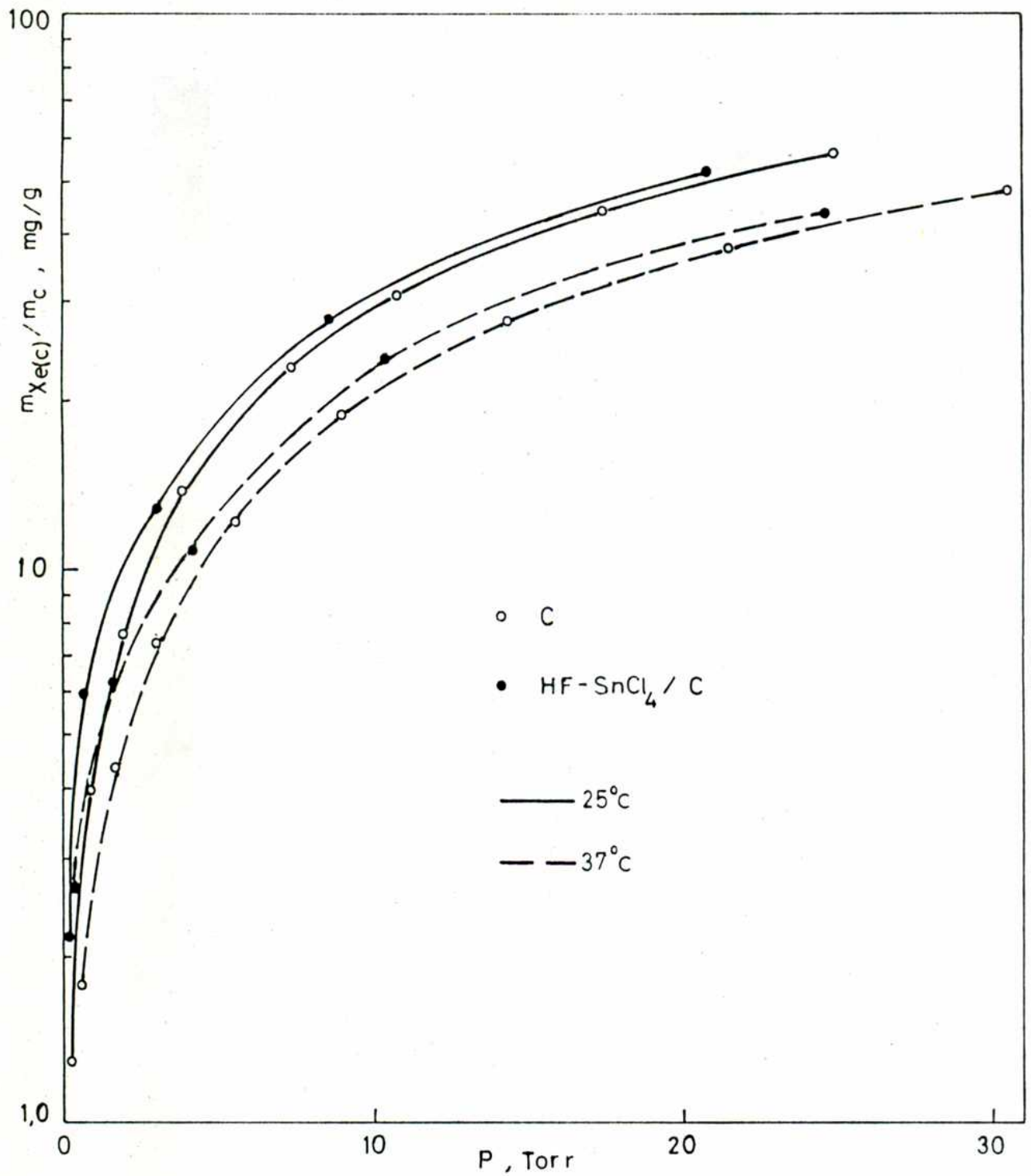


Figura 8. Isotermas de adsorción de xenón en carbón activo sin impregnar e impregnado con SnCl<sub>4</sub> al 0.96% y HF al 1,4%P/P a 25 y 37°C.

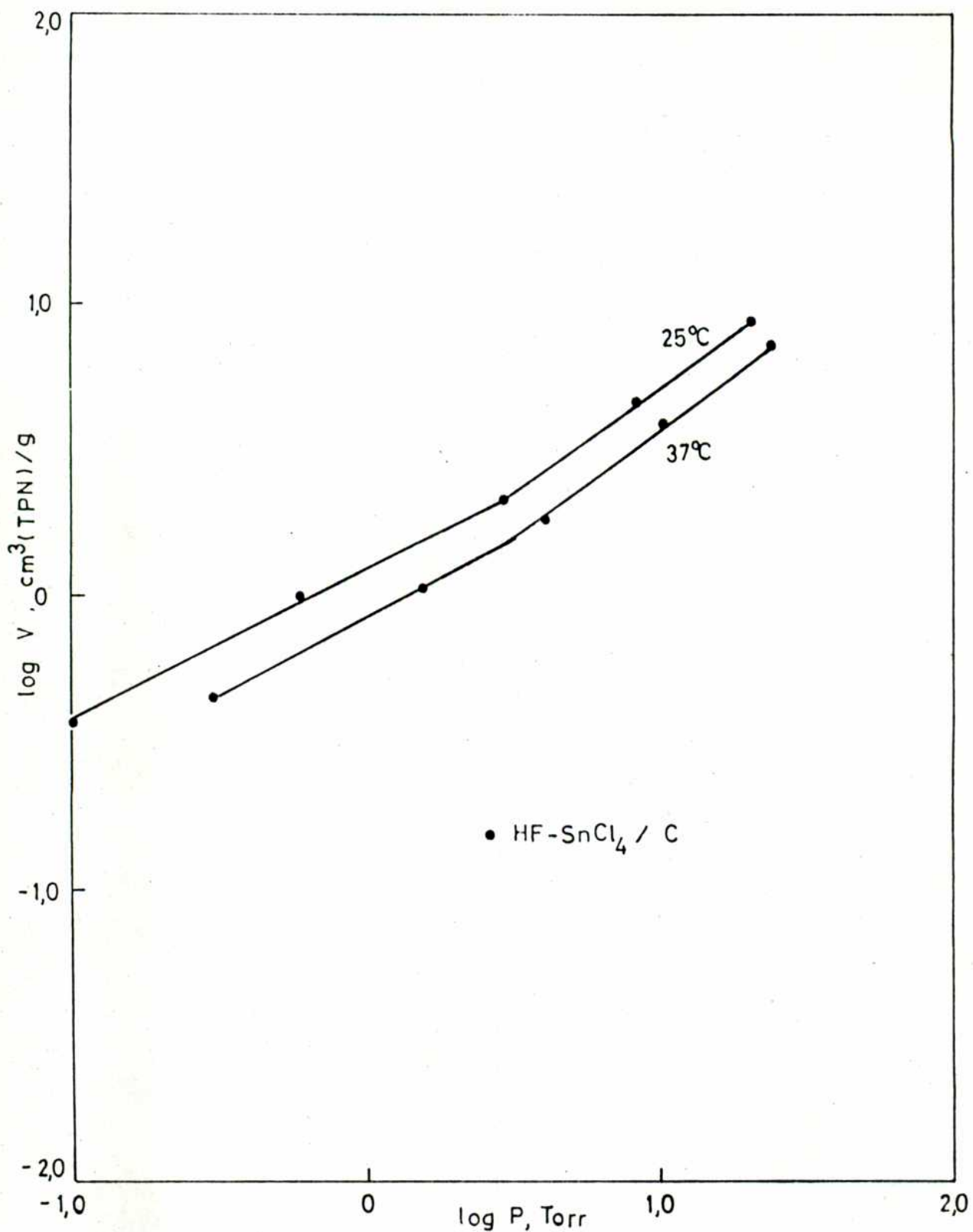


Figura 9. Isothermas log-log para la adsorción de xenón en carbón activo impregnado con SnCl<sub>4</sub> al 0,96% y HF al 1,4% P/P, a 25 y 37°C.

#### 2.1.2.1.4 Impregnación con PF<sub>5</sub> - Isotermas

El fluoruro de fósforo (V), PF<sub>5</sub>, posee una elevada simetría molecular de bipirámide trigonal: en las esquinas de un triángulo equilátero tres átomos de flúor "ecuatoriales" rodean al átomo de fósforo en el mismo plano, siendo las distancias P-F de 1,56Å. Dos átomos de flúor "polares", uno por encima y otro por debajo de este plano, están a distancias ligeramente mayores.

El pentafluoruro de fósforo es un gas incoloro, altamente reactivo y fuertemente fumante al aire por su inmediata hidrólisis; no ataca al vidrio seco ni aún a 250°C [96], pero una ligera traza de humedad hace que se forme fluoruro de fosforilo, POF<sub>3</sub>, y HF, el último ataca al vidrio y regenera el agua, por consiguiente, la destrucción está limitada solamente por la cantidad de PF<sub>5</sub> ó de vidrio [97]. Por otra parte, el PF<sub>5</sub> es muy reactivo frente a compuestos de O y N que tengan carácter de bases y que posean la habilidad para formar enlaces por el principio donador de electrones; una obvia razón de esta fuerza aceptora de electrones es la estabilidad de las estructuras hexacoordinadas similares al PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Así, el PF<sub>5</sub> se acompleja fuertemente con aminas, éteres, nitratos, sulfóxidos y bases orgánicas. Además, en algunos casos actúa como un catalizador de gran fuerza, por ej., en ciertas reacciones de polimerización iónica para formar elastómeros.

Su punto de fusión es de -93,8°C y el de ebullición de -84,5; la "carga electrónica parcial" sobre el flúor es de -0,10 y su entalpía de atomización es 110,2 Kcal/equivalente.

Hay varios métodos de preparación del compuesto, seleccionándose en este caso el que lo produce a partir del calentamiento de óxido de fósforo (V), P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, con un exceso de fluoruro de calcio [previamente pulverizado y secado a 300°C] en un tubo de hierro [98].

Al igual que en los casos anteriores, se colocó el carbón activado dentro del R<sub>g</sub> y se desgasó 1,5 horas a 25°C + 8 horas a 350 grados Centígrados, siendo la masa de carbón ya desgasado de 14315 gramos. Luego, se colocó la mezcla de P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> [64,2 mg] y CaF<sub>2</sub> [141,2 mg] en un tubito de hierro [el cual fué torneado a partir de un pequeño cilindro macizo de hierro]; éste, a su vez, fué alojado dentro de otro tubo de vidrio Pyrex, cuyo extremo inferior fué cerra-



do a la llama de un soplete y su extremo superior se le soldó una junta plana con alojamiento para un O-ring de vitón. En la parte superior del tubito de hierro se le colocó un poco de lana de cuarzo para evitar que los reactivos pasaran al múltiple cuando se hacía vacío. El manipuleo del óxido de fósforo (V) fué realizado en atmósfera seca para evitar que absorba humedad y se descomponga. Luego de acoplar el tubo que contenía el recipiente de hierro con la mezcla a un tubo acodado que se conectaba al  $R_a$  y al múltiple, se abrió la llave de conxión a la línea y se comenzó a hacer vacío lentamente. Una vez evacuado el sistema, se cerró la llave anterior y se abrió la llave del recipiente de adsorción que contenía el carbón activo desgasado. Se inició el calentamiento de los reactivos hasta  $250-270^{\circ}\text{C}$  durante 20 minutos, se cerró la llave del  $R_a$  y se pesó; la masa de  $\text{PF}_5$  incorporada al carbón activado fué de 15,2 mg (1,0% P/P). Posteriormente, se calentó, el carbón ya impregnado, al vacío durante 30 minutos a  $100^{\circ}\text{C}$ , no verificándose desadsorción del pentafluoruro de fósforo.

Se efectuaron las isotermas de adsorción de xenón en el carbón así impregnado a 25 y  $37^{\circ}\text{C}$  y, los resultados están expresados como presión de xenón en función de la masa de xenón adsorbida por gramo de adsorbente; los datos obtenidos están ordenados en Tabla 11 y, la graficación de los mismos en Figura 10.

Tabla 11. Adsorción de xenón en  $\text{PF}_5/\text{C}$ , a 25 y  $37^{\circ}\text{C}$ . Concentración de  $\text{PF}_5$ : 1,0% P/P. Desgasamiento previo: 1,5 horas a  $25^{\circ}\text{C}$  + 8 horas a  $350^{\circ}\text{C}$ .

$25^{\circ}\text{C}$		$37^{\circ}\text{C}$	
p	$\frac{m_{\text{Xe(c)}}}{m_c}$	p	$\frac{m_{\text{Xe(c)}}}{m_c}$
(Torr)	(mg/g)	(Torr)	(mg/g)
0,1	2,2	0,2	1,9
0,3	3,4	0,4	2,9
0,6	4,5	1,0	4,3
1,3	7,4	2,4	8,1
2,4	11,5	7,0	17
5,8	21,0	14,4	28,3
10,8	32,3		

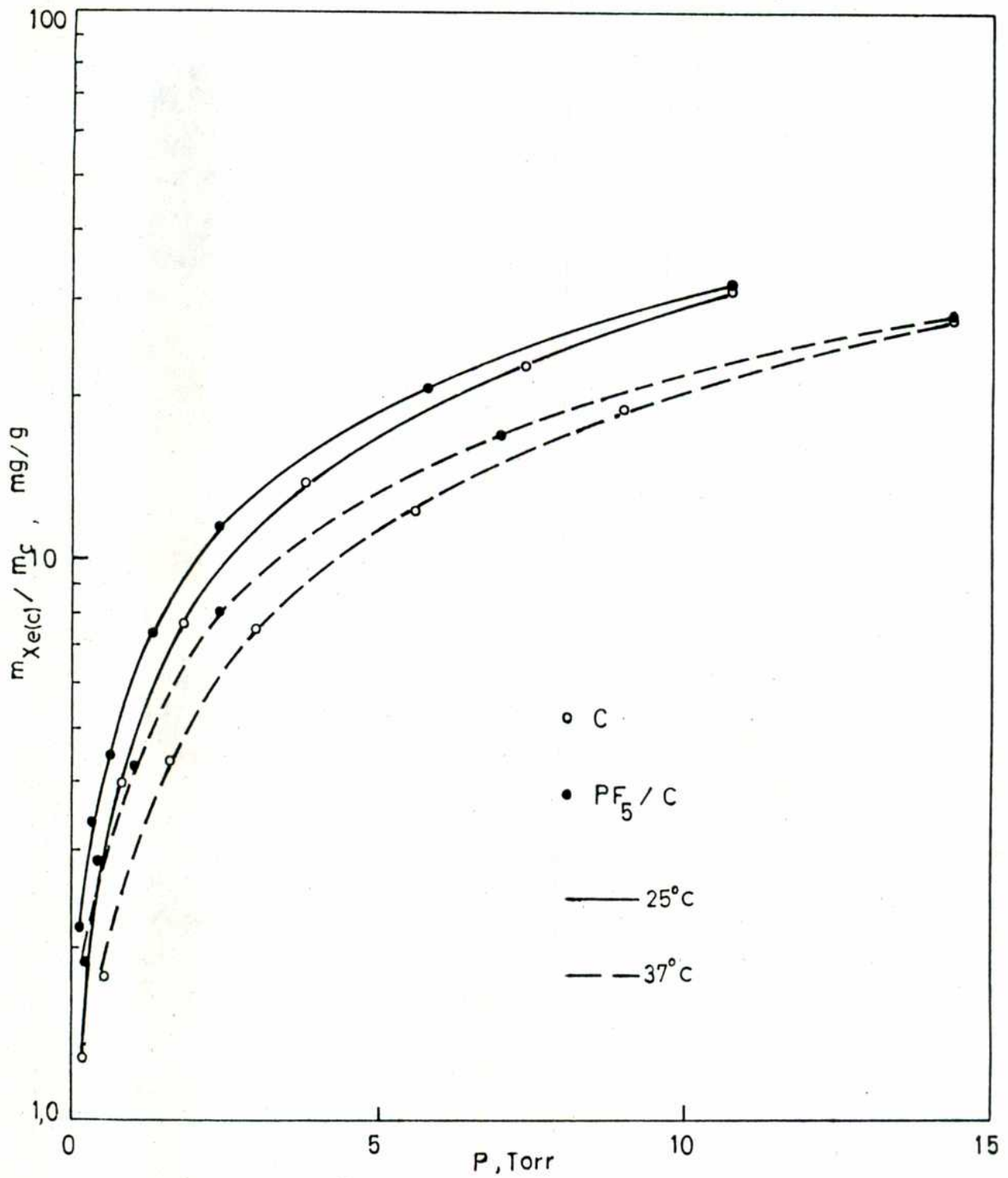


Figura 10. Isothermas de adsorción de xenón en carbón activo sin impregnar e impregnado con PF<sub>5</sub> al 1,0% P/P, a 25 y 37°C.

Un gráfico log-log del volumen de gas xenón adsorbido (reducido a TPN) por gramo de adsorbente, en función de la presión de xenón de equilibrio se da en la Figura 11, para carbón activo impregnado con  $\text{PF}_5$  al 1,0%, a 25 y 37°C. Para cada temperatura tenemos una recta fragmentada en dos porciones lineales con diferente pendiente, lo cual señala una obediencia a la ecuación de Freundlich (2.2) pero con un cambio de coeficiente  $a$ , aproximadamente 1 Torr de presión de xenón. Asimismo, para la primera porción lineal (hasta 1 Torr), notamos que sigue la ecuación de Langmuir(2.3) y también la ecuación de Temkin:

$$V = A \ln p \quad (2.4)$$

donde  $V$  es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente,  $A$  es una constante y  $p$  la presión del adsorbato en equilibrio. Así, graficando los volúmenes adsorbidos (a TPN) en función del  $\ln p$ , tendremos una recta a 25°C y otra a 37°C, pero a presiones no mayores a 1 Torr. Para decidir a qué tipo de modelo particular es seguido por el conjunto de datos experimentales y, por ende, cuál ecuación es realmente obedecida, hay que tener en cuenta otros factores, entre ellos, la variación del calor de adsorción con el volumen adsorbido. Esto será discutido en el próximo punto.

Podemos agregar que las isotermas de adsorción de xenón que están graficadas en la Fig.10, es bastante marcado el aumento en la retención de xenón del carbón activo impregnado con  $\text{PF}_5$  en relación al no impregnado. Como en los casos anteriores, cuando incrementa la temperatura el aumento (comparativo) en la adsorción de xenón es mayor pero, cuando es la presión la que aumenta, el incremento es menor.

Todos los compuestos halogenados utilizados para impregnar el carbón activado, es decir,  $\text{AgF}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{HF}+\text{SnCl}_4$  y  $\text{PF}_5$ , aumentan la capacidad de adsorción de xenón por parte del adsorbente, preferentemente a bajas presiones, donde la superficie del adsorbente no está totalmente cubierta por los átomos gaseosos y es donde, se puede producir el fenómeno de la quimisorción. Desde ya, el  $\text{PF}_5$  promete ser el más efectivo, pero esto será verificado a través de otro tipo de análisis y experiencias.

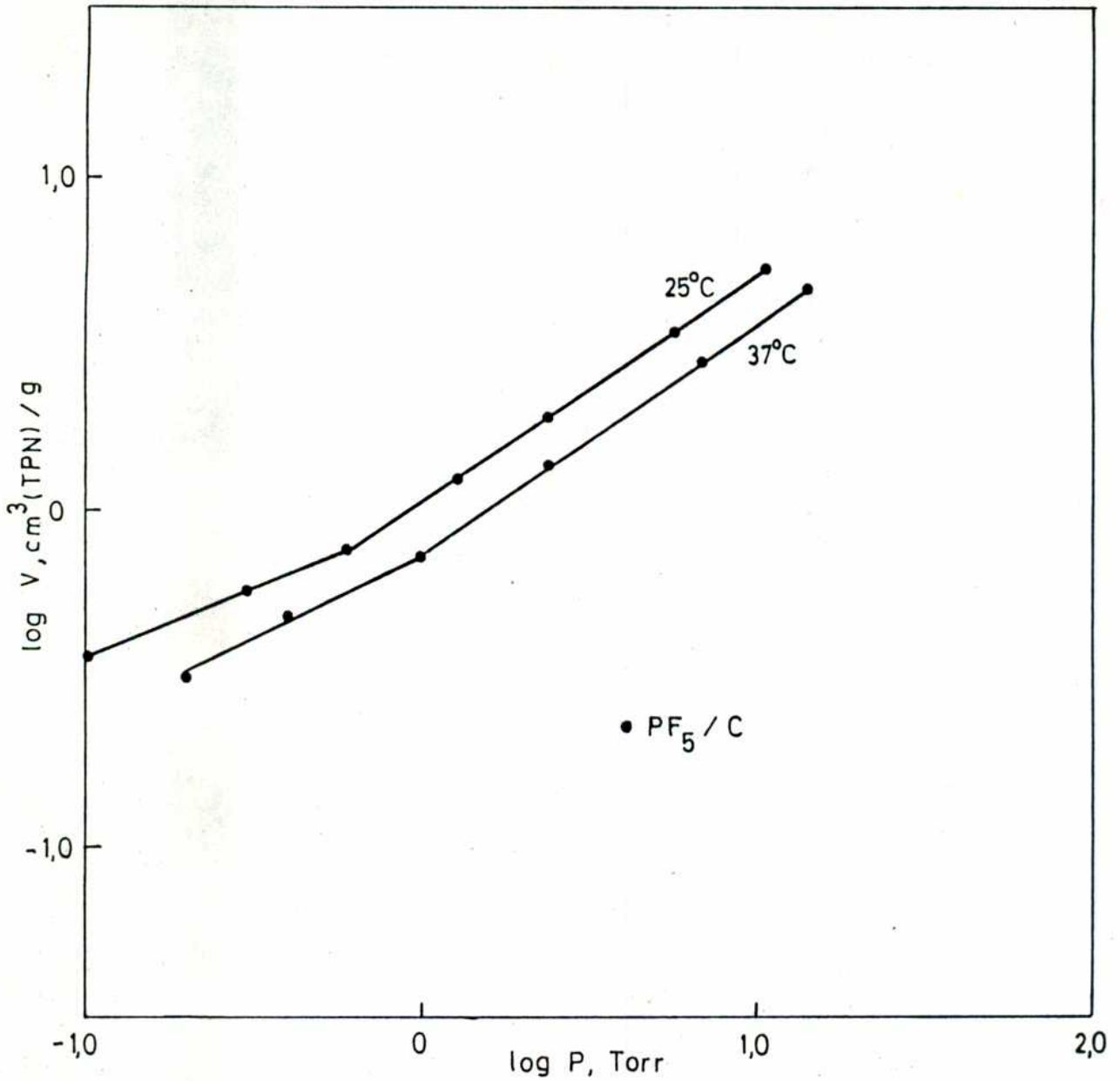


Figura 11. Isothermas log-log para la adsorción de xenón en carbón activo impregnado con PF<sub>5</sub> al 1,0% P/P, a 25 y 37°C.

### 2.1.2.2 Calor de adsorción

Puesto que las moléculas de sustancias gaseosas poseen menos grados de libertad en el estado adsorbido que en el estado gaseoso, su entropía,  $S$ , disminuye durante la adsorción, y puesto que la adsorción es un proceso espontáneo, la energía libre,  $G$ , del sistema debe asimismo disminuir. A partir de la relación termodinámica elemental para un proceso isotérmico a la temperatura  $T$ ,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.5)$$

a partir de aquí se deduce que el término  $\Delta H$  debe ser negativo, lo cual significa que durante la adsorción el calor  $-\Delta H$  debe ser liberado. Todos los casos conocidos de adsorción física son exotérmicos. Asimismo, los procesos de quimisorción son, en su gran mayoría exotérmicos, si bien algunos casos de quimisorción endotérmica ha sido reportado. Esto puede ser debido a que la entropía del adsorbato incrementa como resultado de la disociación de las moléculas durante el proceso, o a un incremento en la entropía del adsorbente (99) en una cantidad que hace que el término entropía en la Ecuación (2.5) exceda en valor absoluto la disminución de la energía libre del sistema.

Para la discusión del tipo de enlace de la fase adsorbida, un conocimiento de la intensidad de este enlace es naturalmente importante. La fuerza de unión entre el adsorbato y el adsorbente está dada en sí misma por la magnitud del calor de adsorción. Hay dos métodos que pueden ser usados para determinar los calores de adsorción: en uno de ellos el calor es calculado a partir de la dependencia de la presión de equilibrio con la temperatura, y el otro es midiendo el calor liberado calorimétricamente.

Si el calor es bajo, de manera que la adsorción física o la quimisorción pueda ser estudiada en condiciones donde ella sea reversible, él puede ser mejor determinado a partir de las isotermas usando la forma integrada de la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$q = RT_1 T_2 \frac{\ln p_1 - \ln p_2}{T_1 - T_2} \quad (2.6)$$

donde  $q$  es el calor isocórico,  $T$  la temperatura de las respectivas

isotermas,  $p$  la presión de equilibrio para la cantidad adsorbida escogida y  $R$  la constante de los gases. En la práctica, para determinar los calores isocóricos de adsorción, uno debe medir la isoterma de adsorción a dos temperaturas y sobre el mismo adsorbente; además, las temperaturas escogidas no deberían estar demasiado apartadas entre sí.

Para la mayoría de las adsorciones químicas los métodos calorimétricos son mejores, puesto que los calores involucrados son elevados. En estos casos, una pequeña cantidad de gas es incorporado al adsorbente, y se mide el calor liberado. Tal calor es un calor integral, ya que él es el valor promedio del calor sobre la parte de la superficie cubierta durante la adsorción. Él difiere del calor isocórico, el cual es un calor diferencial, puesto que se refiere a un valor particular de la cantidad adsorbida. Más claramente, haciendo que la cantidad de gas admitido a la superficie sea muy pequeño en una medición calorimétrica, el calor integral obtenido se aproxima al calor diferencial.

En nuestro caso particular de adsorciones realizadas con un gas noble como el xenón sobre diferentes adsorbentes y donde los calores que podrían producirse serían pequeños, fué más conveniente determinar los calores de adsorción a partir de las isotermas ( $q$  isocóricos), aplicando la Ecuación (2.6) de Clausius-Clapeyron; para mayor exactitud en los valores de presión ( $p$ ) que se incorporarían a esta ecuación, se determinaron los mismos a partir de las rectas de los gráficos log-log del volumen adsorbido en función de las presiones de equilibrio.

En la Figura 12 están graficados los calores isocóricos de adsorción (Kcal/mol) en función del volumen de gas xenón adsorbido (reducido a TPN) por gramo de adsorbente, para carbón activo impregnado con diferentes compuestos halogenados y también para carbón activo sin impregnante. Así, los calores iniciales de adsorción de xenón sobre los adsorbentes carbonados señalados en la Fig. 12 fueron: Carbón activo: 8,0 Kcal/mol (el calor de adsorción de xenón en carbón activado a  $-25^{\circ}\text{C}$  y presiones del gas de 0,02 a 0,04 mmHg, fué dado en 8,74 Kcal/at.g (100);  $\text{SnCl}_4/\text{C}$ : 12,0 Kcal/mol (concentración de  $\text{SnCl}_4=0,96\%$ );  $\text{HF}+\text{SnCl}_4/\text{C}$ : 13,2 Kcal/mol (concentración de  $\text{HF}=1,4\%$ , de  $\text{SnCl}_4=0,96\%$ );  $\text{PF}_5/\text{C}$ : 15,2 Kcal/mol (concentración de  $\text{PF}_5=1,0\%$ ). Estos valores se obtuvieron a partir de las iso

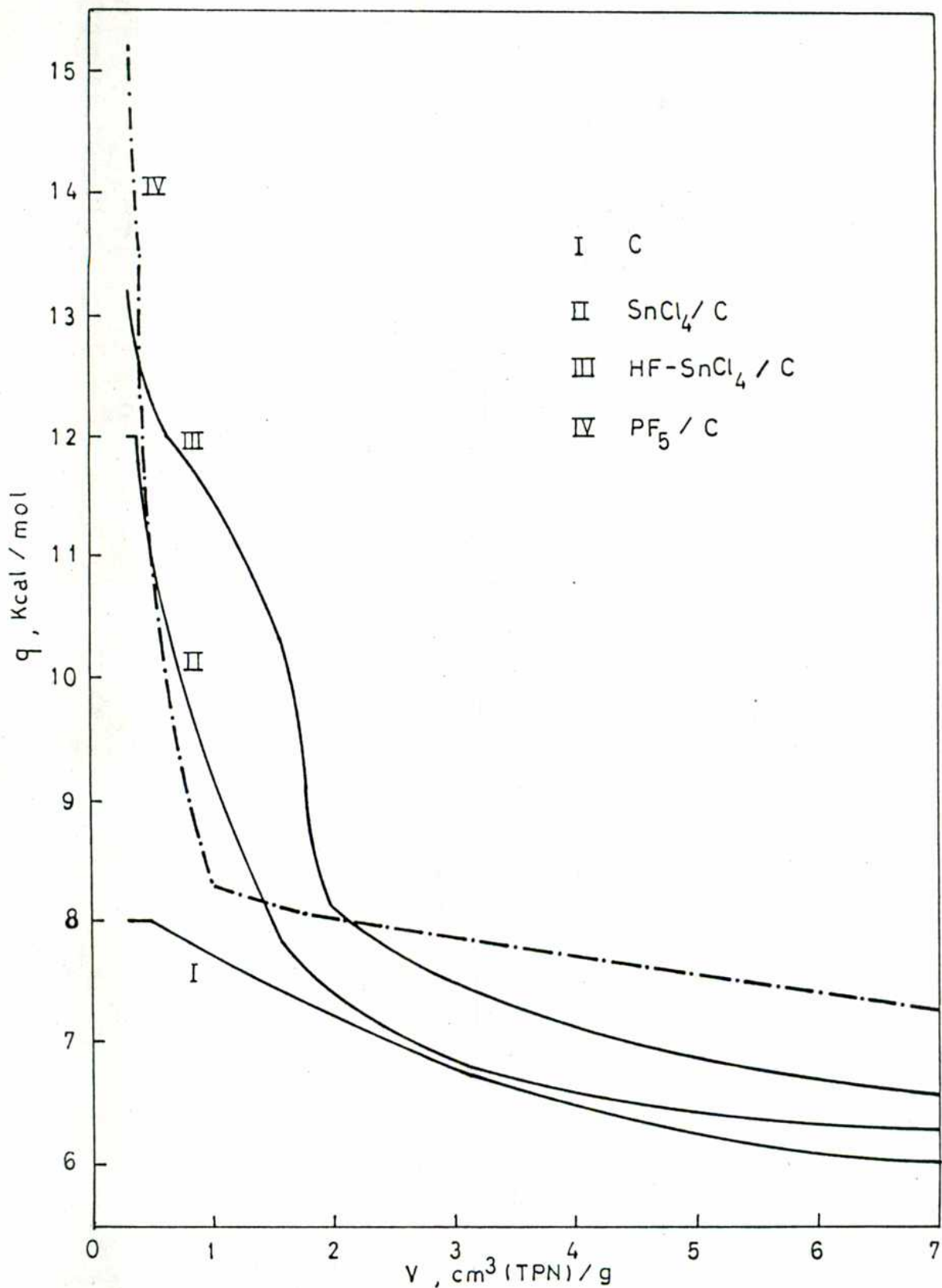


Figura 12. Calor de adsorción de xenón sobre carbón activado sin impregnar [curva I] e impregnado con diferentes compuestos halogenados [curvas II, III y IV]. Rango de las isothermas consideradas: 25 y 37°C. V es por g de adsorbente.

termas a 25 y 37°C y para un valor de  $V=0,32 \text{ cm}^3(\text{TPN})/\text{g}$ .

La variación de  $q$  con el volumen adsorbido da una señal de cuál isoterma es obedecida, puesto que cuando la caída del calor de adsorción con el volumen adsorbido es lineal, es característica de la isoterma de Temkin [ $q=q_0[1-\alpha(V/V_m)]$ , donde  $q_0$  y  $\alpha$  son constantes]; cuando es logarítmica, sigue a la isoterma de Freundlich [ $q=q_m \ln(V/V_m)$ , donde  $q_m$  es una constante] y cuando el calor de adsorción no varía con el volumen adsorbido, es indicativo de que el sistema sigue a la isoterma de Langmuir [ $q=\text{cte.}$  e independiente del valor de  $V$ ]. Además, los datos experimentales deben cubrir un rango apropiado de cobertura de la superficie, ya que en los casos de las isotermas de Langmuir y Freundlich los datos deben abarcar el rango más amplio posible, en tanto, para comprobar la isoterma de Temkin, el cubrimiento de la superficie del adsorbente por parte del gas debe estar entre el 20 y el 80%.

En el gráfico de la Figura 12 de  $q-V$ , podemos observar que todas las curvas son del tipo logarítmico, o sea que responderían a la isoterma de Freundlich y, por otro lado, se parte de volúmenes muy pequeños hasta superar los volúmenes de saturación (para adsorción química). No obstante, con excepción de la curva I (carbón activado sin impregnar) que su descenso es netamente logarítmico, las otras curvas, II, III y IV (carbones activos impregnados con  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{HF} + \text{SnCl}_4$  y  $\text{PF}_5$  respectivamente), si bien se aproximan a una forma logarítmica, hay alteraciones que hacen que los gráficos log-log de  $V-p$  estén conformados por dos porciones lineales para cada temperatura.

Cabe agregar que, para el caso del carbón activo impregnado con  $\text{HF}$  al 0,86% P/P y desgasado previamente 3 horas a 20°C, 4 horas a 300-500°C y 25 horas a 500°C, el calor de adsorción inicial fué de 11,4 Kcal/mol (considerando las isotermas a 25 y 50°C), para un volumen adsorbido de xenón por gramo de adsorbente de  $0,32 \text{ cm}^3$  (reducido a temperatura y presión normal). La curva  $q-V$  es del tipo logarítmico y responde a la isoterma de Freundlich dentro del intervalo de presiones considerado; no obstante, en este caso puede observarse que el gráfico log-log de  $V-p$  también posee dos partes lineales a 50°C (a 25°C no se detectó alteración en la recta).



### 2.1.3 Adsorbente (zeolita 5A)/Adsorbato (xenón)

Los próximos ensayos se realizarán con Tamiz Molecular del tipo 5A que, en su forma cálcica, es un aluminosilicato de metal alcalino. El tipo 5A adsorberá moléculas —ó átomos— con diámetros críticos de hasta 5 Angstroms [el xenón posee un diámetro crítico de 3,42 - 4,02 A, según el método utilizado para su medición]. La fórmula química de esta zeolita es:  $\text{Ca}_{45}\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Las características físicas de este adsorbente son:

- a) Diámetro de poro nominal: 5 Angstroms.
- b) Densidad volumétrica: 0,60 - 0,72 [según el método],  $\text{g}/\text{cm}^3$ .
- c) Densidad aparente: 1,21 - 1,29 [según el método],  $\text{g}/\text{cm}^3$ .
- d) Tamaño de mesh: 45 - 60.
- e) Volumen de agua máximo que puede absorber: 0,42 - 0,46  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

La densidad aparente fué determinada por los dos métodos ya mencionados en la parte de carbón activado. Luego, se promediaron los resultados en 1,25  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

El adsorbato utilizado fué xenón de alta pureza [99,995%]

#### 2.1.3.1 "Activación" del adsorbente

La regeneración ó "activación" de esta zeolita normalmente se lleva a cabo por purgado o evacuación a temperaturas que van desde 200 hasta 315°C. Consecuentemente, el grado de regeneración depende de la cantidad de agua eliminada de la red cristalina de la zeolita.

Aquí, sin embargo, los procesos de "activación" fueron más complejos, haciéndose uso de determinados reactivos que reaccionaron químicamente con la zeolita y, también se utilizó, la técnica de intercambio iónico para reemplazar parte de los cationes de la misma por otros.

##### 2.1.3.1.1 Impregnación con HF - Isotermas

Comprende tres etapas de incorporación progresiva y creciente de HF a la misma zeolita adsorbente:

- 1) En primer lugar se procedió al desgasamiento de 8,8938 gramos de zeolita, 17 horas a 24°C y luego 18 horas a 130°C (en vacío).

Con esto se elimina la mayor parte del agua retenida en la misma, quedando así 7,6799 gramos de adsorbente. A posteriori, se calientan 0,192 g de KF.HF a 400-500°C durante dos horas para generar HF que es directamente absorbido por la zeolita a temperatura ambiente (27°C). Por diferencia de masa se deduce que 44,5 mg de HF fueron incorporados al tamiz molecular (0,58% P/P), reaccionando químicamente con los silicatos para formar  $\text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O}$  y, posiblemente, parte del flúor proveniente del fluoruro de hidrógeno se combine con los demás cationes existentes: Ca, Na y Al [dado el carácter ácido del  $\text{SiF}_4$ , el mismo se absorbe fácilmente por los óxidos básicos existentes en la zeolita]. Luego, se desgasó la zeolita así activada, calentándola a 130°C durante una hora, con lo cual se expulsaron 7,1 mg de agua,\* siendo la nueva masa de adsorbente de 7,7173 g. Seguidamente, se hicieron tres pruebas con xenón a diferentes temperaturas y, después de cada experiencia, se desgasó el adsorbente a 130°C durante 30 minutos para eliminar todo el xenón que pudiese quedar retenido.

2) En este próximo ensayo, se "activa" nuevamente la zeolita ya impregnada con una cantidad similar de HF, y así se incorporan al adsorbente otros 45,3 mg (1,16% P/P) a 27°C. Se desgasifica una hora a 130°C para eliminar parte del agua formada, desprendiéndose 11,9 mg de la misma.\* La masa restante de adsorbente fué de 7,7507 gramos. Se hicieron posteriormente tres pruebas con xenón.

3) La última parte consistió en incorporar a la zeolita 88,3 mg de HF que, sumados a los ya incorporados en 1) y 2), hacen un total de 2,32% P/P de HF. Se desgasó 30 minutos a 130°C, y se eliminaron 8,0 mg de agua.\* La masa de adsorbente fué de 7,8310 g. Se realizaron otras dos pruebas con xenón.

La zeolita tratada químicamente como ya se expuso, con diferentes cantidades de fluoruro de hidrógeno incorporadas a la misma (0,58, 1,16 y 2,32% P/P) fué sometida, en cada caso, a las pruebas de adsorción de xenón a tres temperaturas: 25, 37 y 50°C (en el último caso sólo se trabajó a 25 y 37°C). Previamente, y a los fines de comparación, se realizaron los ensayos de adsorción de xenón a las mismas temperaturas anteriores, pero usando zeolita 5A simplemente desgasada, sin el proceso de fluoración.

\* Por análisis, no se detectó HF en el agua desadsorbida.

Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 12, 13, 14 y 15. En las Figuras 13, 14 y 15 están graficados estos valores y, en cada gráfico se da, conjuntamente con la isoterma para la zeolita impregnada, la isoterma obtenida a partir de zeolita desgasada pero sin impregnar. La comparación de las mismas está tabulada en la Tabla 16, donde el incremento en la capacidad de adsorción de xenón por esta zeolita impregnada está dado en forma porcentual, para bajas presiones de xenón (de 3 a 25 Torr).

De las experiencias realizadas podemos inferir la notable acción de la incorporación del flúor a la red zeolítica, con un consecuente aumento en la capacidad de adsorción de xenón, especialmente en el rango de las bajas presiones y a 37°C [por ejemplo, a 3 torr y 37°C el aumento fué superior al 200% con HF al 1,16% P/P]. De las tres concentraciones de HF en relación a la masa de zeolita, podemos observar que la más adecuada es la de 1,16% P/P.

#### 2.1.3.1.2 Intercambio iónico y oxidación de la zeolita - Isotermas

Algunas zeolitas naturales y también las artificiales se utilizan en el ablandamiento de aguas duras debido a su propiedad de intercambiadores iónicos. Esta cualidad de intercambiar cationes de su red cristalina, también se utiliza para otros fines, como ser la captación de yodo radiactivo existente en el aire contaminado en instalaciones nucleares por medio de zeolitas metálicas[101]. En esta última cita se describe un método para lograr un intercambio iónico adecuado en la red zeolítica pero, en nuestro caso, fué necesario efectuar algunas variantes para lograr, no una zeolita "metálica", sino una zeolita "de metal oxidado". Además, se hicieron otras modificaciones del proceso de intercambio citado, para lograr un material más adecuado para su utilización posterior como adsorbente de xenón. Ahora describiremos el tratamiento completo que recibió la zeolita 5A para convertirse en un adsorbente oxidante:

a) Se pesaron 8 gramos de zeolita y luego se la colocó en una columna de vidrio con placa filtrante de vidrio sinterizado. Se hizo circular agua destilada con flujo ascendente durante 20 horas y a una velocidad de aproximadamente 10 cm<sup>3</sup>/minuto; esto es a los fi

Tabla 12. Adsorción de xenón en zeolita 5A sin tratamiento químico.  
Desgasamiento previo: 17 horas a 24°C + 18 horas a 130°C.

25°C		37°C		50°C	
p	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$	p	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$	p	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$
[Torr]	[mg/g]	[Torr]	[mg/g]	[Torr]	[mg/g]
1,6	0,6	1,8	0,3	2,4	0,2
3,8	1,5	3,8	0,8	4,6	0,7
6,0	3,0	7,2	1,7	8,2	1,3
9,8	5,2	11,4	3,5	11,2	2,0
14,2	7,6	17,0	5,7	15,7	3,2
19,5	11,0	23,0	7,7	22,7	5,1
24,8	13,8	28,5	10,0	28,0	6,4
28,6	16,1			31,2	7,5

Tabla 13. Adsorción de xenón en HF/Ze. Concentración de HF: 0,58% P/P. Desgasamiento previo: se usó la zeolita 5A sin tratamiento químico ya desgasada .

25°C		37°C		50°C	
p	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$	p	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$	p	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$
[Torr]	[mg/g]	[Torr]	[mg/g]	[Torr]	[mg/g]
1,0	0,6	1,8	0,9	1,0	0,4
2,4	1,4	3,6	1,4	3,6	0,8
5,8	3,0	6,2	2,5	6,8	1,7
8,8	4,8	9,4	3,6	12,2	3,1
15,9	9,2	12,8	4,9	17,3	4,5
23,5	13,6	17,4	7,0	25,1	6,4
28,3	15,9	23,0	9,1	31,0	8,1
		28,3	11,0		

Tabla 14. Adsorción de xenón en HF/Ze. Concentración de HF: 1,16% P/P. Desgasamiento previo: se utilizó la zeolita ya desgasada e impregnada con HF al 0,58%.

25°C		37°C		50°C	
p	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$	p	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$	p	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$
[Torr]	[mg/g]	[Torr]	[mg/g]	[Torr]	[mg/g]
0,8	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5
2,4	1,4	2,2	1,4	1,8	0,7
4,2	2,8	4,8	2,4	3,6	1,0
7,5	4,5	8,2	3,7	6,2	1,6
12,3	6,9	12,9	5,6	10,8	2,8
17,5	9,8	18,6	7,8	16,4	4,0
22,9	13,1	24,0	10,0	27,4	7,1
28,6	15,9	30,8	12,6		

Tabla 15. Adsorción de xenón en HF/Ze. Concentración de HF: 2,32% P/P. Desgasamiento previo: se utilizó la zeolita ya desgasada e impregnada con HF al 1,16%.

25°C		37°C		50°C	
p	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$	p	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$	p	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$
[Torr]	[mg/g]	[Torr]	[mg/g]	[Torr]	[mg/g]
0,4	0,5	0,8	0,5	ninguna medición	
1,6	0,9	2,2	0,7		
2,6	1,5	4,4	1,5		
5,8	3,1	12,6	4,4		
11,4	6,3	27,4	10,0		
18,9	11,0				
29,2	15,8				

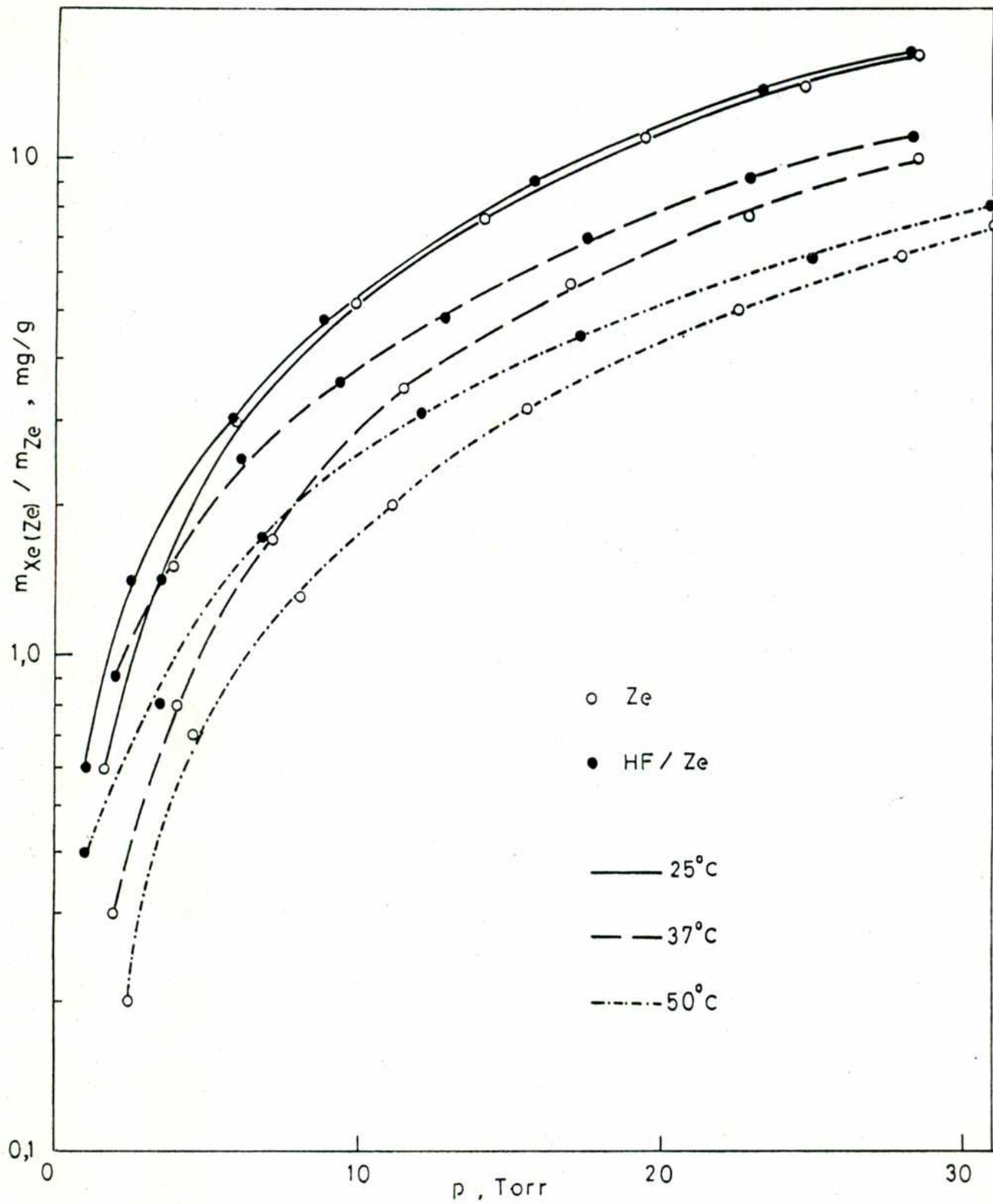


Figura 13. Isothermas de adsorción de xenón en zeolita 5A sin impregnar e impregnada con HF al 0,58 % P/P, a 25, 37 y 50°C.

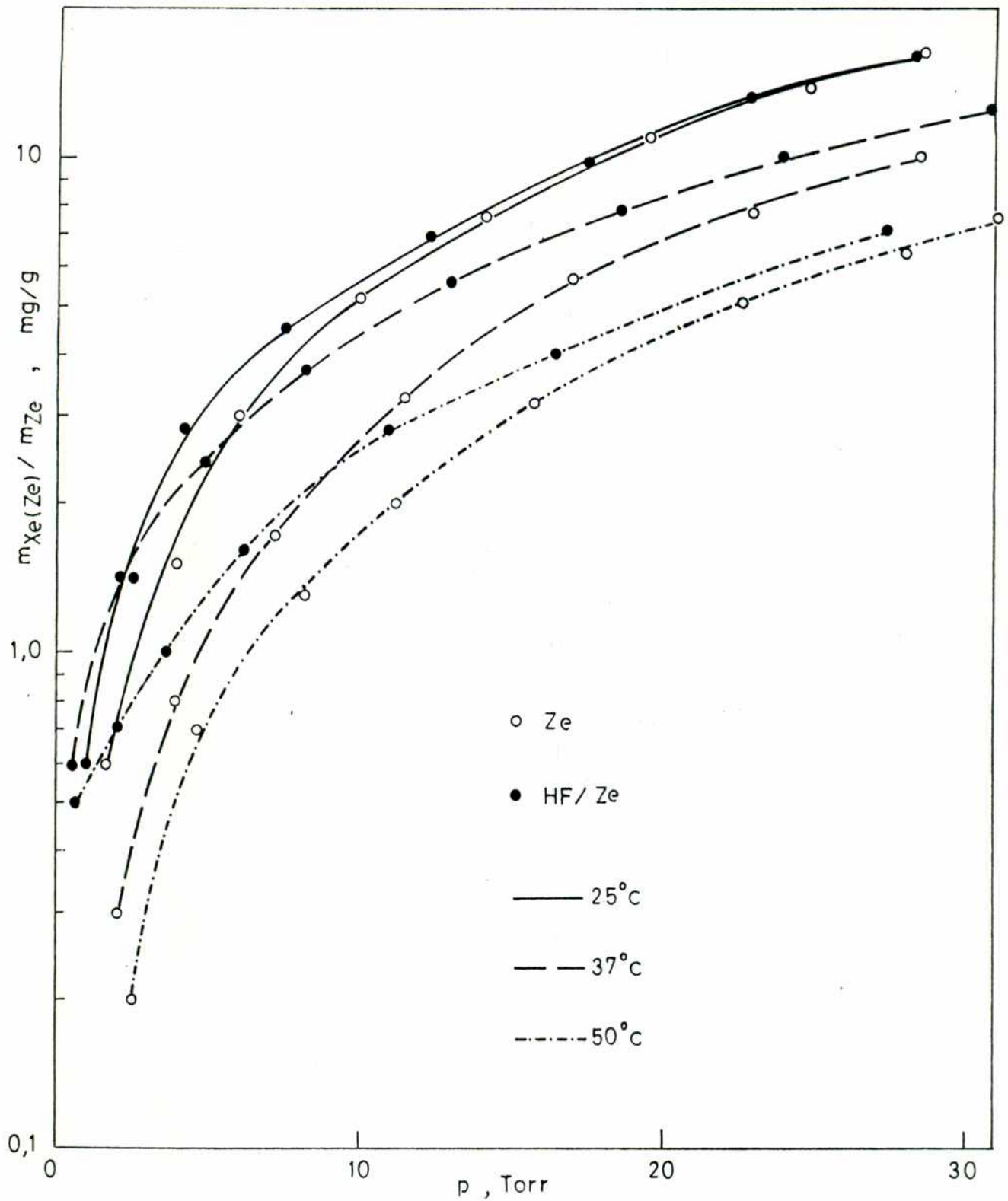


Figura 14. Isothermas de adsorción de xenón en zeolita 5A sin impregnar e impregnada con HF al 1,16 % P/P, a 25, 37 y 50°C.

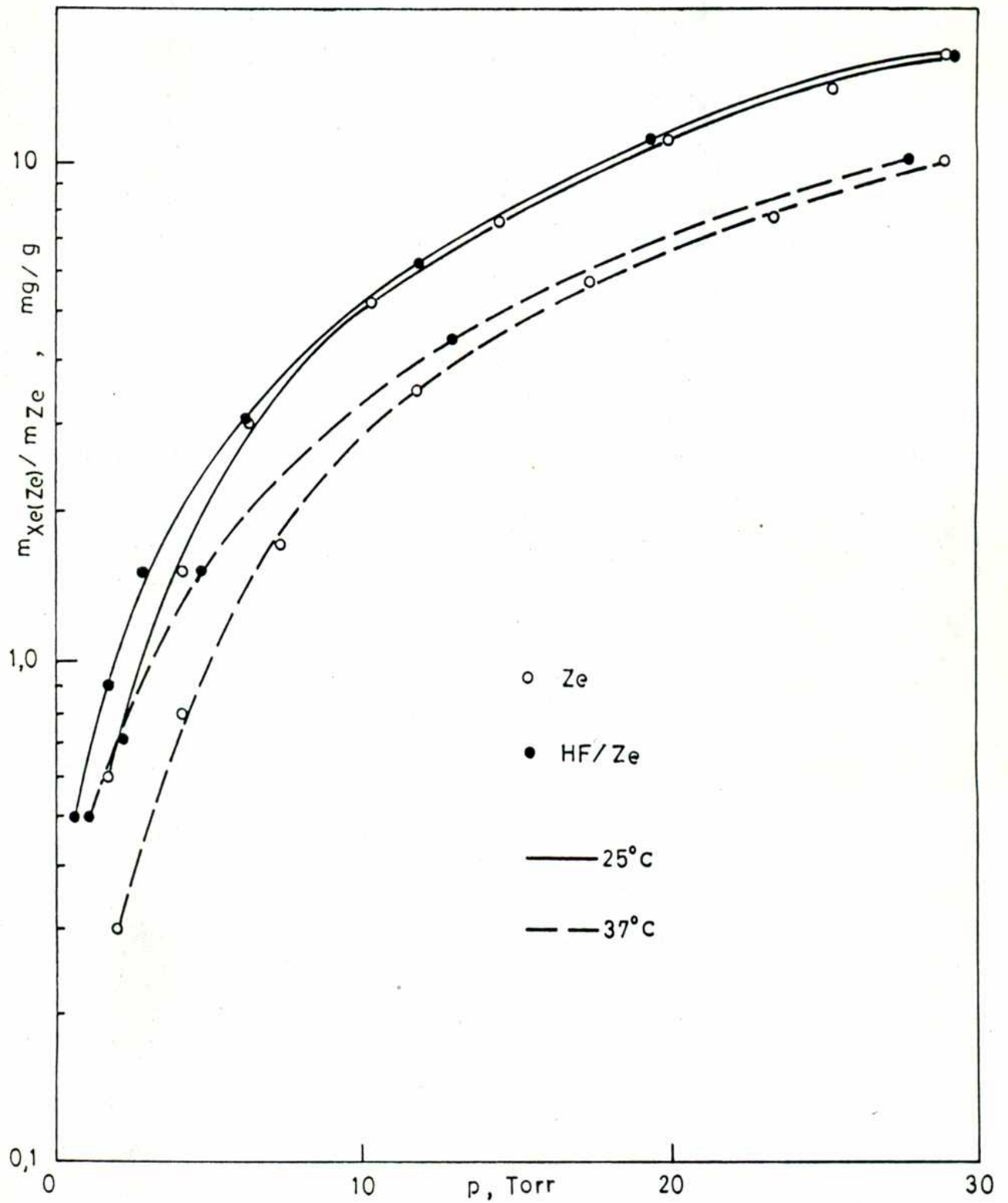


Figura 15. Isothermas de adsorción de xenón en zeolita 5A sin impregnar e impregnada con HF al 2,32 % P/P, a 25 y 37°C.



Tabla 16. Comparación porcentual de la masa de xenón adsorbida por la zeolita 5A sin impregnar y la impregnada con HF a diferentes concentraciones y a 25, 37 y 50°C.

		25°C			37°C			50°C		
HF%	P	Ze		Δ	Ze		Δ	Ze		Δ
		$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$		$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$		$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$	
P/P	[Torr]	[mg/g]	[mg/g]	%	[mg/g]	[mg/g]	%	[mg/g]	[mg/g]	%
0,58	3,0	1,10	1,65	50	0,54	1,23	128	0,34	0,70	106
	4,0	1,58	2,09	32	0,82	1,58	93	0,56	0,90	61
	5,0	2,19	2,57	17	1,12	2,00	79	0,77	1,15	49
	6,0	2,98	3,12	4,7	1,40	2,50	79	0,95	1,40	47
	7,0	3,55	3,70	4,2	1,68	2,83	68	1,14	1,68	47
	10,0	5,30	5,43	2,4	2,80	3,82	36	1,72	2,54	48
	15,0	8,21	8,40	2,3	4,95	5,81	17	3,03	3,95	30
	25,0	14,0	14,3	2,1	8,42	9,90	18	5,70	6,40	12
-----										
1,16	3,0	1,10	1,83	66	0,54	1,70	215	0,34	0,90	165
	4,0	1,58	2,70	71	0,82	2,08	154	0,56	1,10	96
	5,0	2,19	3,30	51	1,12	2,48	121	0,77	1,34	74
	10,0	5,30	5,75	8,5	2,80	4,40	57	1,72	2,60	51
	25,0	14,0	14,3	2,1	8,42	10,04	19	5,70	6,35	11
-----										
2,32	3,0	1,10	1,70	54	0,54	0,98	81			
	4,0	1,58	2,20	39	0,82	1,33	62			
	5,0	2,19	2,65	21	1,12	1,65	47			
	10,0	5,30	5,42	2,3	2,80	3,40	21			
	25,0	14,0	14,3	2,1	8,42	9,10	8			

nes de eliminar las partículas más pequeñas (lavado).

b) Se transfirió la zeolita a un frasco Erlenmeyer de 50 cm<sup>3</sup>, se cerró con un tapón de goma horadado por el que atraviesa un tubo de vidrio, conectándose el extremo superior del tubo a una bomba de vacío con una manguera plástica. Estando el recipiente a presión reducida, se lo colocó dentro de un baño de agua a 90°C. De esta manera se seca la zeolita rápidamente.

c) Se prepararon 100 cm<sup>3</sup> de acetato de plomo 0,5 M. Se agregaron 11 cm<sup>3</sup> de esta solución al frasco Erlenmeyer que contenía la zeolita, se conectó un condensador a reflujo y se mantuvo la temperatura del recipiente mediante un baño de agua a 80°C durante una hora. Se produjo así un intercambio iónico de cationes: parte del Pb<sup>++</sup> de la solución pasó a integrarse a la red zeolítica y parte del Ca<sup>++</sup> y Na<sup>++</sup> dejaron la zeolita para incorporarse a la solución.

d) Se extrajo el líquido sobrenadante y se analizó la concentración de calcio y sodio que había en la solución por espectroscopía de emisión de llama y, asimismo, se analizó la concentración de plomo que quedó, después del intercambio iónico por espectroscopía de absorción atómica. El equipo utilizado fué: "Jarrel Ash, Division of Fisher Scientific Co.". Los análisis indicaron que hubo un 88% de intercambio para Pb<sup>++</sup>, quedando la masa de zeolita inicial con un 11,5% P/P de plomo incorporado en su red. Por otra parte, el intercambio se verificó fundamentalmente con el catión divalente Ca<sup>++</sup> [77 %] y, en menor proporción con el catión monovalente Na<sup>+</sup> [11 %], pasando ambos a la solución.

e) La zeolita ya tratada fué trasvasada a la columna de vidrio mencionada en el punto a), lavándose la zeolita con un flujo ascendente de agua destilada durante una hora para eliminar el exceso de sales iónicas. La velocidad de pasaje del agua fué de, aproximadamente 30 cm<sup>3</sup>/minuto.

f) Se pasó la zeolita lavada a un vaso de precipitados, para luego colocar al mismo dentro de un desecador al vacío.

g) El próximo paso consistió en oxidar el plomo divalente existente en la red zeolítica a plomo tetravalente. Para ello, se procedió al calentamiento de la zeolita en un recipiente abierto al aire. La secuencia de calentamiento fué: 300 -400°C durante una

hora, 400°C por una hora y 400 -450°C durante una hora más. Así, ahora tenemos un plumbato plumboso  $Pb_2(PbO_4)$  en la red de la zeolita.

h) Luego de un tamizado, se coloca la zeolita oxidada en el recipiente donde se realizarán las pruebas de adsorción de xenón.

i) Por último, se procedió al desgasamiento de la zeolita oxidada, media hora a 24°C + 8 horas a 300°C. La masa final de zeolita, después de pasar por todos los pasos anteriores, fué de 7,1863 gramos.

A los fines de comparación, se realizaron pruebas de adsorción de xenón con la zeolita 5A, sin oxidar, pero desgasada media hora a 24°C + 8 horas a 300°C, a las temperaturas de 25, 37 y 50°C. Los resultados están dados en la Tabla 17, donde se expresan la masa de xenón adsorbida por la zeolita [ $m_{Xe(Ze)}$ ] en mg/g, a la presión de equilibrio correspondiente en Torr.

Por otra parte, también se hicieron las pruebas de adsorción de xenón con la zeolita oxidada —puesto que en su red cristalina hay plumbato plumboso— y desgasada en la manera ya descrita anteriormente y, los datos obtenidos están tabulados en la Tabla 18. La representación gráfica de estas isothermas están dadas en la Figura 16.

Un gráfico log-log del volumen de xenón adsorbido (a TPN) en  $cm^3/g$  en función de la presión de xenón, se muestra en la Figura 17.

Los gráficos muestran un aumento importante en la adsorción de Xe por la zeolita oxidada en relación a la no tratada; además, en el gráfico log-log vemos que la zeolita 5A desgasada pero no oxidada, responde fielmente a la isoterma de Freundlich dentro del intervalo considerado, mientras que, en la zeolita oxidada hay un cambio en la isoterma de Freundlich que se manifiesta por dos pendientes diferentes que dan lugar a dos partes lineales para cada una de las temperaturas en que se realizaron las pruebas.

El cálculo posterior de los calores de adsorción complementará esta descripción del proceso de adsorción y, veremos hasta que punto este sistema responde a la isoterma de Freundlich (la disminución del calor de adsorción con el volumen adsorbido, debería ser logarítmico.).

Tabla 17. Adsorción de xenón en zeolita 5A sin tratamiento químico.  
Desgasamiento previo: media hora a 24°C + 8 horas a 300°C

25°C		37°C		50°C	
p	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$	p	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$	p	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$
[Torr]	[mg/g]	[Torr]	[mg/g]	[Torr]	[mg/g]
0,6	0,5	1,1	0,43	1,3	0,26
2,2	1,3	3,3	1,1	3,4	0,71
5,2	3,0	6,4	2,4	6,4	1,6
10,7	6,11	11,0	4,1	12,5	3,0
16,4	9,08	17,4	6,8	20,0	5,0
21,3	12,1	29,0	11,0	29,6	7,7
29,2	16,2				

Tabla 18. Adsorción de xenón en zeolita 5A oxidada (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ze). Desgasamiento previo: media hora a 24°C + 8 horas a 300°C.

25°C		37°C		50°C	
p	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$	p	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$	p	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$
[Torr]	[mg/g]	[Torr]	[mg/g]	[Torr]	[mg/g]
0,6	0,74	0,7	0,5	0,9	0,38
2,2	1,6	2,4	1,2	3,0	0,90
4,8	3,3	7,2	3,2	5,6	1,7
8,8	5,8	15,9	7,0	10,6	3,2
14,4	9,5	27,1	11,7	18,6	5,4
24,8	15,3			29,1	8,3

Tabla 19. Adsorción de xenón en zeolita 5A oxidada y fluorinada (HF + Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ze). Concentración de HF: 1,1% P/P. Desgasamiento de la zeolita después de fluorinarla: 2 Hs. a 300°C

25°C		37°C		50°C	
	$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$		$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$		$\frac{m_{Xe}(Ze)}{m_{Ze}}$
[Torr]	[mg/g]	[Torr]	[mg/g]	[Torr]	[mg/g]
0,4	0,76	0,7	0,7	1,1	0,57
2,2	1,8	2,7	1,4	4,3	1,4
4,6	3,2	6,4	3,3	11,2	3,4
9,0	5,7	12,7	5,9	20,4	6,2
14,7	8,9	20,9	12,0	30,6	9,0
20,6	16,8	29,5	12,5		

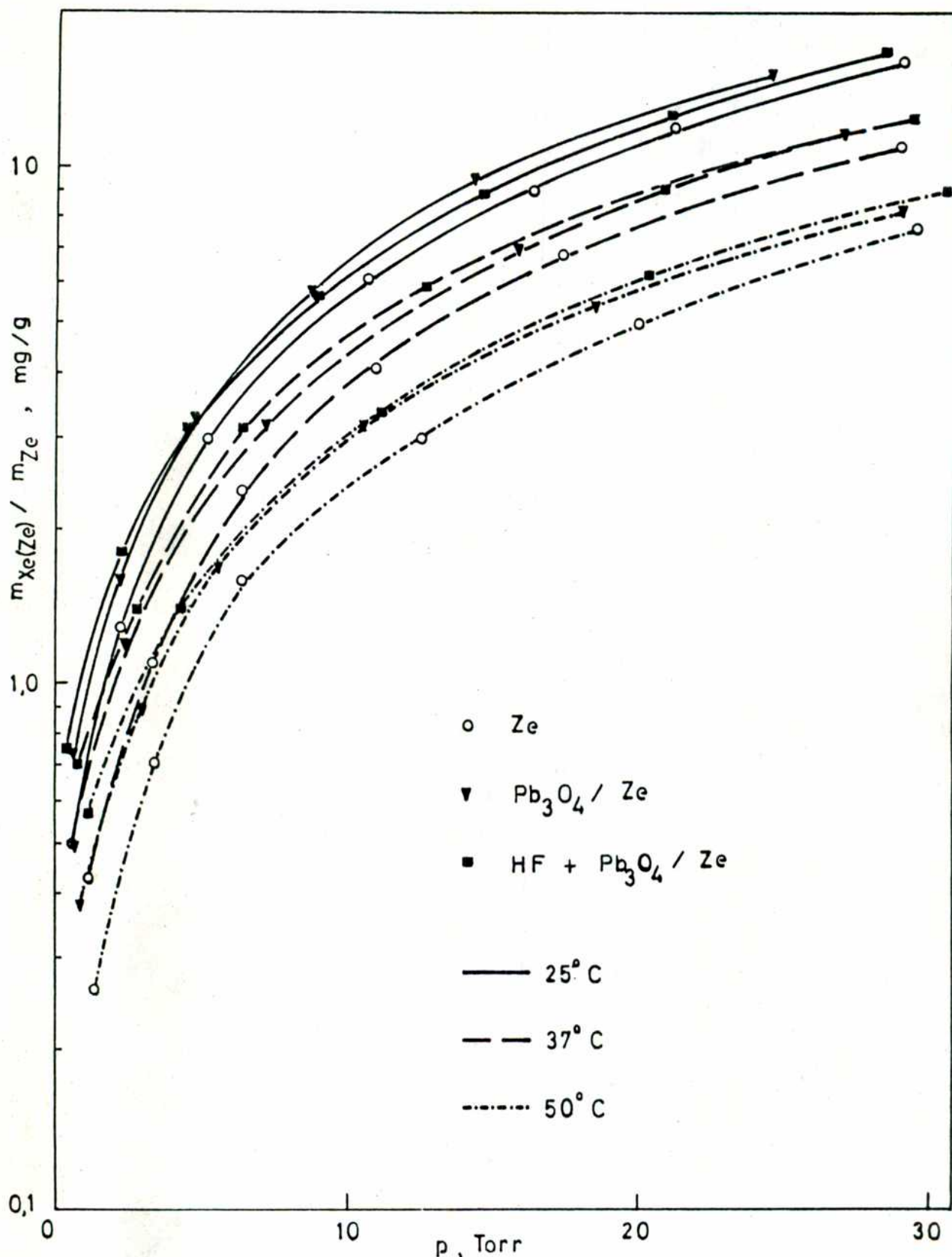


Figura 16. Isothermas de adsorción de xenón en zeolita 5A sin tratamiento químico [Ze] y zeolita oxidada [Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ze] y, además, oxidada y fluorinada [HF+Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ze], a 25, 37 y 50°C.

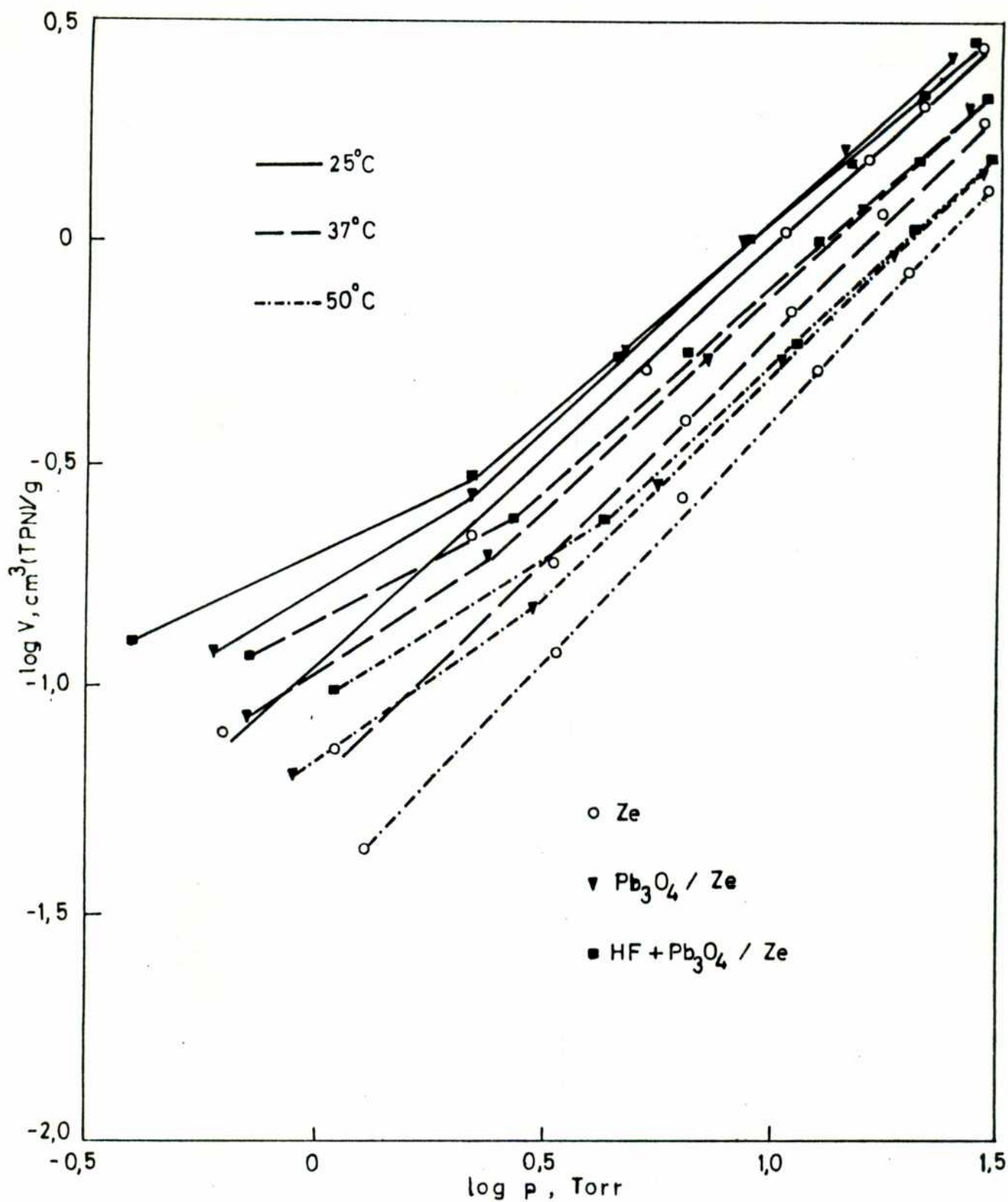


Figura 17. Isothermas log-log para la adsorción de xenón en zeolita 5A [Ze] comparadas con las de zeolita oxidada [ $\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{Ze}$ ] y, además, se dan las de zeolita oxidada y posteriormente fluorinada [ $\text{HF} + \text{Pb}_3\text{O}_4/\text{Ze}$ ], a 25, 37 y 50°C.

### 2.1.3.1.3 Fluorinación de la zeolita oxidada

En la próxima etapa se procederá a la fluorinación de la zeolita oxidada ( $Pb_3O_4/Ze$ ), utilizando para ello fluoruro de hidrógeno anhidro. De acuerdo al mismo procedimiento ya ensayado en otras pruebas, se descompondrá el fluoruro ácido de potasio a  $400 - 500^{\circ}C$  para producir HF. Luego de dos horas de calentamiento del KF.HF, se incorporan a la red zeolítica 83,1 mg de HF, o sea un 1,1% P/P en relación a la masa final de zeolita de 7,2701 gramos.

De la reacción química del fluoruro de hidrógeno con los óxidos de plomo y demás óxidos de la zeolita, se producen los fluoruros respectivos y agua. Las moléculas de agua quedan en la red de la zeolita y es necesario eliminarlas, pues las mismas competirían con la adsorción de xenón. Para ello, se calentó la zeolita ya tratada a  $300^{\circ}C$  durante dos horas [en vacío] y, la masa de gas evacuado fué de 67,4 mg [composición aproximada del gas evacuado:  $H_2O = 95\%$ ;  $SiF_4 = 5\%$ ].

Con la nueva masa de zeolita, 7,2027 g, se efectuaron tres pruebas de adsorción de xenón a 25, 37 y  $50^{\circ}C$ . Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 19 y, la graficación de los mismos, están en la Figura 16 [conjuntamente con los de la zeolita oxidante y los de la zeolita no tratada químicamente pero sí desgasada], donde está dada la masa de xenón adsorbida en la zeolita por gramo de adsorbente [mg/g] en función de la presión de xenón [Torr].

El gráfico log-log de la Figura 17 [V-p], nos muestra que los valores obtenidos tienden a responder a la isoterma de Freundlich pero, aquí también a cada temperatura, tenemos dos porciones lineales.

A través de los gráficos podemos observar que, fluorinando la zeolita oxidante, se logra un mayor nivel de adsorción de xenón por debajo de aproximadamente 5 Torr de presión de xenón a  $25^{\circ}C$ , por debajo de los 27 Torr a  $37^{\circ}C$  y, a  $50^{\circ}C$ , hay aumento en la captación de xenón en todo el rango de presiones considerado, siempre en comparación con la zeolita oxidada pero no fluorinada.

Un aumento adicional de fluoruro de hidrógeno en la zeolita ya fluorinada, no mejora las condiciones de adsorción de xenón por la misma.

### 2.1.3.2 Calor de adsorción

En base a las isotermas de adsorción de xenón sobre zeolita no tratada y aquellas modificadas químicamente, se aplicó la Ecuación (2.6) de Clausius-Clapeyron y se obtuvieron los calores de adsorción respectivos, dentro del rango de temperaturas de 25 y 37°C. Los valores iniciales fueron los siguientes:

- a) Para zeolita 5A sin tratar fué de 9,2 Kcal/mol.
- b) Para zeolita 5A , en la que se operó intercambio iónico, incorporándose un 11,5% P/P de plomo en su red cristalina y, posteriormente, se oxidó a plumbato plumboso,  $Pb_2(PbO_4)$ , el valor fué de 10,4 Kcal/mol.
- c) Para zeolita 5A en la que se incorporó plomo y luego se oxidó de acuerdo a lo expuesto en b) y, además, se fluorinó con un 1,1% P/P de fluoruro de hidrógeno anhidro, el valor obtenido fué de 11,6 Kcal/mol.

Estos valores corresponden a un volumen de xenón adsorbido de  $V = 0,13 \text{ cm}^3(\text{TPN})$  por gramo de adsorbente.

La forma en que varía el calor de adsorción ( $q$ ) con el volumen adsorbido ( $V$ ), se muestra en la Figura 18 y de ella, podemos deducir que la curva I (zeolita 5A) es logarítmica y responde a la isoterma de Freundlich; las curvas II y III, para zeolita tratada químicamente, vemos que hay una abrupta caída de  $q$  con  $V$ , dentro del rango de 0,13 a 0,30  $\text{cm}^3(\text{TPN})/\text{g}$ , para descender lentamente hasta los 1,5  $\text{cm}^3(\text{TPN})/\text{g}$ . El tipo de caída del calor es aproximadamente logarítmico, con alteraciones en las etapas iniciales de adsorción donde el gráfico log-log de  $V-p$  (Figure 17), muestra dos porciones lineales para cada temperatura.

También podemos observar que, cuando se incorpora un compuesto oxidante tal como el plumbato plumboso a la red de la zeolita 5A, el calor de adsorción inicial aumenta 1,2 Kcal más y, cuando además se fluorina con fluoruro de hidrógeno anhidro, el aumento es de 2,4 Kcal. La acción de los compuestos oxidantes y fluorinantes que se forman en la red zeolítica, intervienen activamente en incrementar la capacidad de captación de xenón, como podemos además observarlo en la Figura 16.



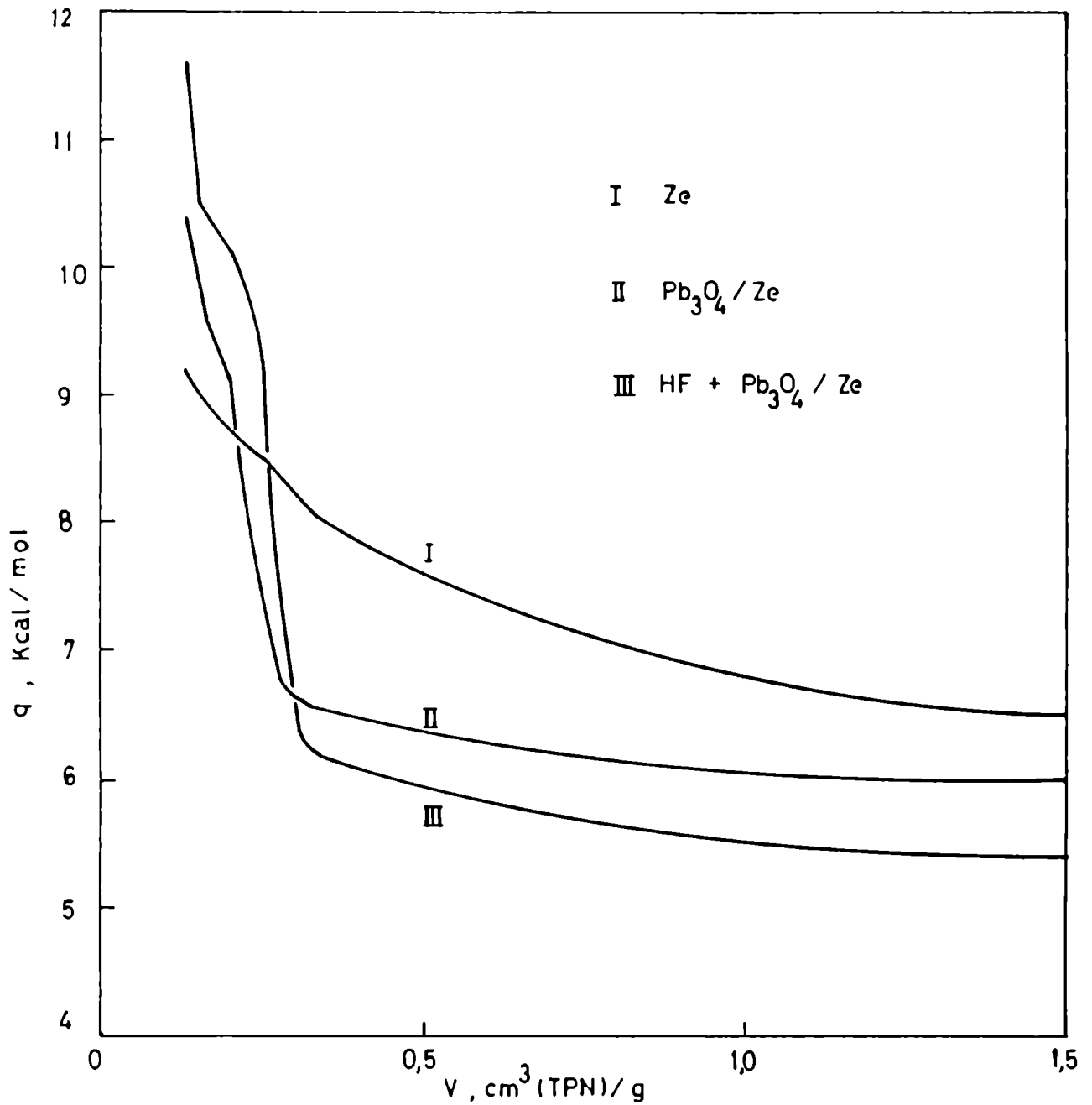


Figura 18. Calor de adsorción de xenón [q] sobre zeolita 5A no tratada [curva I] y modificada químicamente por incorporación de plomo 11,5% P/P y posterior oxidación [curva II] y, además, fluorinada con HF al 1,1% P/P [curva III]. Temperaturas de las isothermas consideradas: 25 y 37°C. V es el volumen adsorbido de xenón por gramo de adsorbente.

#### 2.1.4 Adsorbente [silica gel 40]/Adsorbato [xenón]

La silica gel es otro de los adsorbentes de gases, también muy usado, tanto en el laboratorio como en la industria. Normalmente se obtiene añadiendo ácido a una solución concentrada de silica to sódico, con lo cual se forma una jalea de sílice coloidal hidratada, llamada gel de sílice. Esta puede fragmentarse, lavarse y desecarse, formando un sólido amorfo vítreo, con una importante área superficial.

En este trabajo se utilizó silica gel [Merck] de las siguientes características físicas:

- a) Diámetro de poro nominal: 40 Angstroms.
- b) Densidad "volumétrica": 0,52 g/cm<sup>3</sup>.
- c) Densidad aparente: 0,747 g/cm<sup>3</sup>.
- d) Tamaño de mesh: 35 - 70.
- e) Area superficial: 675 m<sup>2</sup>/g.
- f) Volumen de poro: 0,68 cm<sup>3</sup>/g.

La silica gel que se empleó en las experiencias de adsorción fué primero tamizada para eliminar las partículas más pequeñas, obteniéndose así una silica gel de 35 - 50 mesh.

La densidad aparente se determinó por el método habitual usando mercurio.

El adsorbato utilizado fué xenón de alta pureza [99,995%].

##### 2.1.4.1 "Activación" del adsorbente

La regeneración de la silica gel es similar a la que se opera en la zeolita, la cual consiste en eliminar las moléculas de agua atrapadas en su red altamente porosa.

Para ello, se pesaron 7,8534 gramos de silica gel y se transfirió la misma al recipiente de adsorción. Luego se hizo vacío y la secuencia de aumento de temperatura fué la siguiente: 3 horas a 26°C, 2 horas a 130°C y 16 horas a 300°C. Después de este tratamiento, la masa de silica gel original perdió 328 mg de agua, lo que representa una disminución en masa del 4,2%.

Aquí, como proceso de activación, además del desgasamiento, se procedió a "activar" químicamente la silica gel con HF.

#### 2.1.4.1.1 Fluorinación de la silicagel-Isotermas

Nuevamente aquí se utilizó el fluoruro de hidrógeno anhidro como agente fluorinante. Se colocaron 0,380 gramos de KF.HF en el recipiente de reacción, se llevó a fusión la sal (225°C) y luego, una vez enfriada, se colocó dicho recipiente en la línea de vacío en conexión directa con el recipiente de adsorción conteniendo la silica gel ya desgasada. Se efectuó un buen vacío en la línea, se cerró la conexión de ambos recipientes al múltiple y se abrió la llave del recipiente de adsorción. El KF.HF comenzó a calentarse en forma gradual hasta llegar a 400-500°C, temperatura ésta que se mantuvo por dos horas.

Posteriormente, se pesó el recipiente de adsorción, de lo cual se deduce que la silica gel absorbió 95,5 mg de fluoruro de hidrógeno (1,25% P/P). Cabe acotar que el adsorbente se mantuvo a 25°C durante las dos horas que duró el proceso de absorción.

El fluoruro de hidrógeno reacciona con la sílice para formar SiF<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O, si bien ambos productos gaseosos no reaccionan entre sí dentro del rango de temperaturas de 30 a 80°C. Por este motivo, se desgasifica al vacío y a 70°C durante 1,5 horas la silica gel ya fluorinada. Lo que se desprende es fundamentalmente agua, ya que el SiF<sub>4</sub> queda adherido a la red silícea. La cantidad de agua que se desprendió fué la estequiométrica que se formó al reaccionar el HF con el gel de sílice. Como parte de esta sílice se convirtió en tetrafluoruro de silicio —que ahora forma parte de la red— la concentración de SiF<sub>4</sub> fué de 1,6% P/P en relación a la masa final de adsorbente.

Entre las propiedades del SiF<sub>4</sub> podemos decir que es un gas incoloro de punto de fusión=-90,3°C [bajo presión] y su temperatura normal de sublimación es=-95,5°C; la carga electrónica parcial sobre el flúor es -0,17 y su entalpía de atomización es de 137,4Kcal/equivalente. Es rápidamente hidrolizado por el agua, formando con ella el "ácido fluorosilícico".

Ha sido reportado que el tetrafluoruro de silicio puede actuar como una fuente de flúor en la preparación de fluoruros de xenón.

Previamente se trabajó con silica gel desgasificada por calentamiento al vacío, en la manera ya descripta, y se hicieron dos ex

periencias de adsorción de xenón, una a 25°C y otra a 37°C. Los resultados están dados en la Tabla 20 y la graficación de los mismos en la Figura 19, como masa de xenón adsorbida por la sílica gel por gramo de adsorbente ( $m_{Xe(Sg)}/m_{Sg}$ , mg/g), en función de la presión de xenón de equilibrio ( $p$ , Torr). Después de cada experiencia, se desgasifica fácilmente el xenón adsorbido reduciendo la presión de línea hasta  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  Torr a temperatura ambiente (25°C).

Posteriormente, se utilizó la sílica gel activada con  $SiF_4$ , efectuándose las isothermas de adsorción a las mismas temperaturas anteriores (25 y 37°C). Los valores obtenidos están tabulados en la Tabla 21 y, en la Figura 19, se graficaron conjuntamente con los obtenidos con sílica gel simplemente desgasificada, a los fines de comparación.

Un gráfico log-log de  $V$  frente a  $p$  -Figura 20- muestra que, la sílica gel desgasificada responde supuestamente a la isoterma de Freundlich, pues todos los puntos a 25°C se encuentran en una línea recta, sucediendo lo mismo a 37°C pero, en el caso de los puntos experimentales obtenidos con la sílica gel desgasificada y activada con  $SiF_4$ , nos encontramos con dos partes lineales a cada temperatura de trabajo. En este último caso, los tres primeros puntos experimentales (a 25°C), hasta 5,3 Torr y 0,12 cm<sup>3</sup> [TPN] adsorbidos de xenón por gramo de adsorbente, obedecen a los tres tipos de isothermas, es decir, a Langmuir, Freundlich y Temkin y, el resto de los puntos responden a la isoterma de Freundlich. Igualmente, a 37°C, hasta 3,8 Torr y 0,095 cm<sup>3</sup> [TPN] de volumen adsorbido por gramo de adsorbente, sucede lo mismo. El resto de los puntos responden asimismo a la isoterma de Freundlich.

Dado que un grupo de datos experimentales pueden responder aparentemente a varios modelos de isothermas, pero esto desde ya no tiene sentido, lo que dilucidará la situación será la forma en que varíe el calor de adsorción con el aumento del volumen de gas adsorbido. Recordemos que, si el calor de adsorción no varía a medida que se incrementa el volumen adsorbido, los puntos responderán a la isoterma de Langmuir; si esta variación es logarítmica, implicará que hay obediencia a la isoterma de Freundlich y, si es lineal, responderá a la isoterma de Temkin.

Tabla 20. Adsorción de xenón en sílica gel sin activar químicamente, a 25 y 37°C. Desgasamiento previo: 3 horas a 26°C + 2 horas a 130°C + 16 horas a 300°C.

25°C		37°C	
p	$\frac{m_{Xe}(Sg)}{m_{Sg}}$		$\frac{m_{Xe}(Sg)}{m_{Sg}}$
[Torr]	[mg/g]	[Torr]	[mg/g]
1,1	0,11	3,7	0,18
2,4	0,22	6,0	0,30
3,9	0,33	9,7	0,46
5,8	0,47	14,1	0,69
7,8	0,57	19,5	0,96
10,2	0,75	25,8	1,33
13,7	1,05	29,7	1,50
19,2	1,30		
28,4	1,66		

Tabla 21. Adsorción de xenón en sílica gel activada químicamente con SiF<sub>4</sub>. Concentración de SiF<sub>4</sub>: 1,6% P/P. Desgasamiento previo: se utilizó la sílica gel ya desgasada anterior.

25°C		37°C	
p	$\frac{m_{Xe}(Sg)}{m_{Sg}}$		$\frac{m_{Xe}(Sg)}{m_{Sg}}$
[Torr]	[mg/g]	[Torr]	[mg/g]
1,0	0,34	1,0	0,25
2,6	0,52	2,2	0,40
5,3	0,74	3,8	0,56
8,5	0,91	6,4	0,73
13,9	1,12	10,8	0,97
20,0	1,37	16,7	1,14
28,7	1,62	22,6	1,38
		29,1	1,54

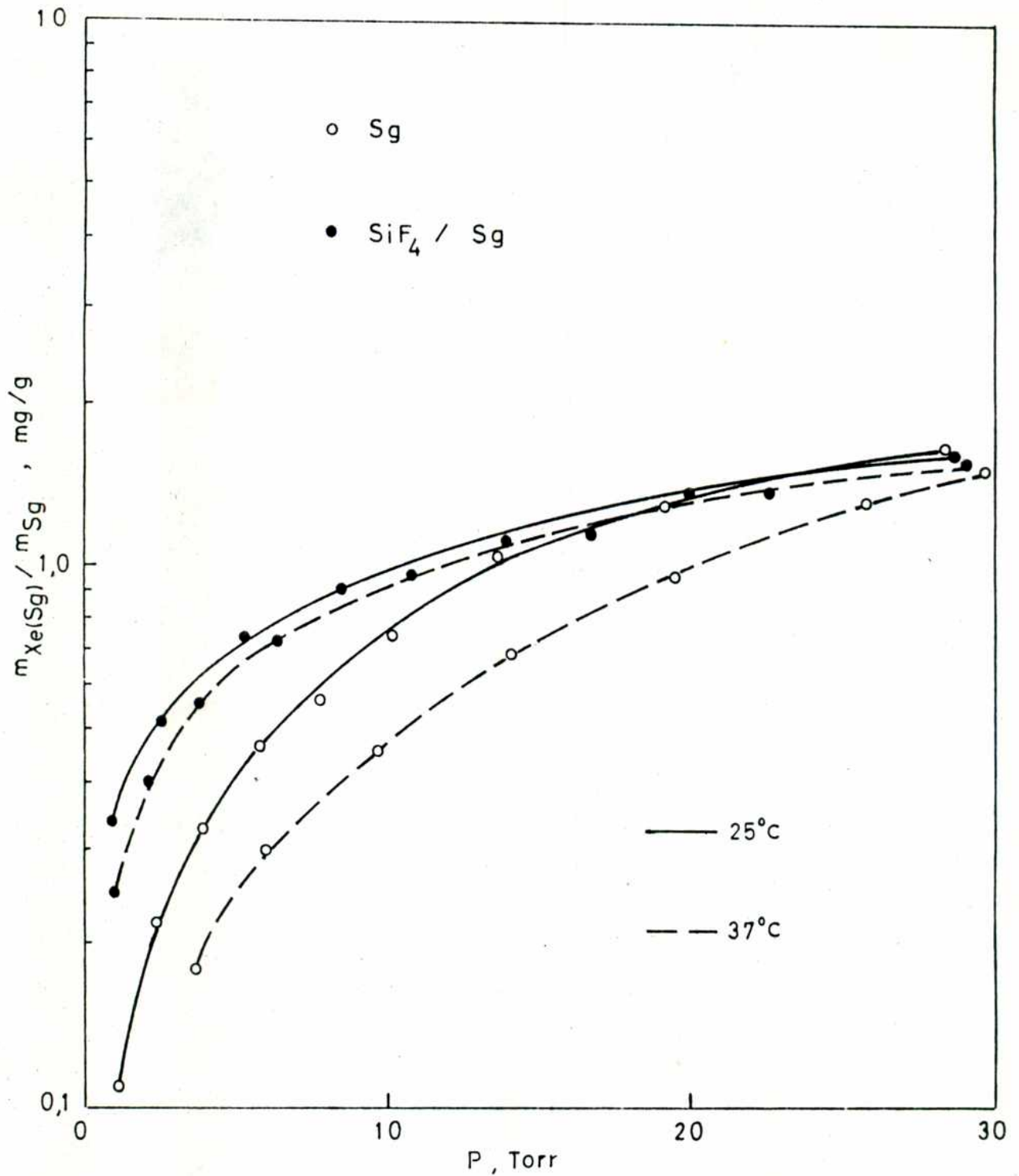


Figura 19. Isothermas de adsorción de Xenón en silica gel 40 sin tratamiento químico y en silica gel 40 impregnada con SiF<sub>4</sub> al 1,6% P/P, a 25 y 37°C.

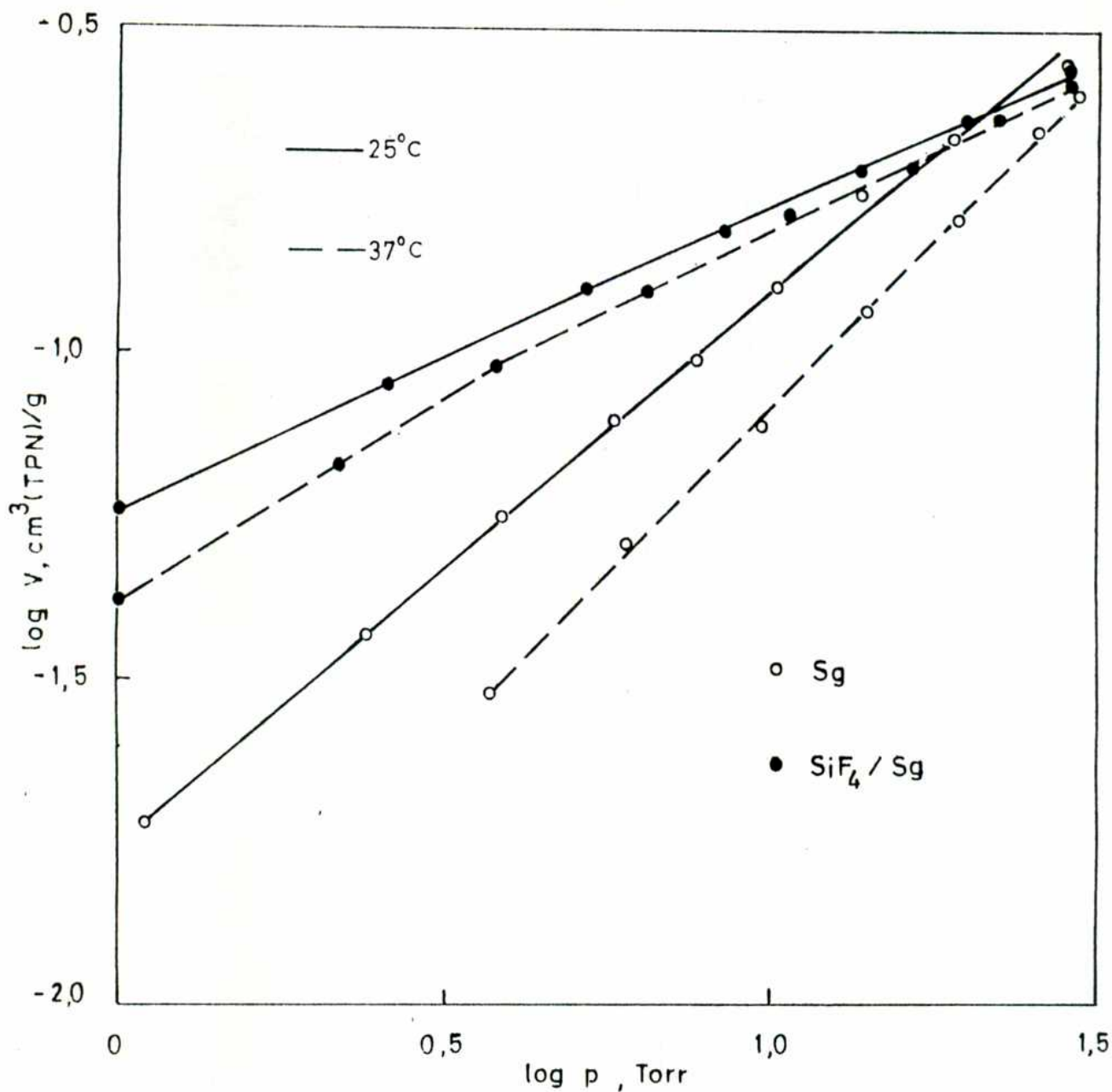


Figura 20. Isothermas log-log para la adsorción de xenón en silica gel 40 sin tratamiento químico comparadas con las de silica gel 40 impregnada con SiF<sub>4</sub> al 1,6% P/P, a 25 y 37°C.

#### 2.1.4.2 Calor de adsorción

Para obtener los calores isocóricos de adsorción se aplicó nuevamente la Ecuación (2.6) de Clausius-Clapeyron a las isotermas de adsorción de xenón en silica gel desgasada y en silica gel desgasada y fluorinada, a 25 y 37°C. De esta manera, para valores determinados de la cantidad de xenón adsorbido, se construyeron las curvas q-V, es decir, el calor de adsorción [Kcal/mol] en función del volumen de xenón adsorbido a temperatura y presión normales por gramo de adsorbente [cm<sup>3</sup>, a TPN, /g].

Los calores iniciales, para un volumen de xenón adsorbido de  $V = 0,032 \text{ cm}^3[\text{TPN}]/\text{g}$ , fueron:

a) Para silica gel 40 desgasada pero no tratada químicamente fué de 10,2 Kcal/mol.

b) Para silica gel 40 desgasada, tratada posteriormente con HF anhidro para formar en su seno  $\text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O}$  y, extrayendo el agua formada antes del proceso de adsorción, el valor fué de 12,5 Kcal/mol.

La variación del calor de adsorción (q) con el volumen adsorbido (V), se muestra en la Figura 21. Allí podemos observar que la curva I (silica gel 40) es logarítmica y responde a la isoterma de Freundlich; la curva II ( $\text{SiF}_4/\text{silicagel}$ ) muestra una caída inicial del calor pronunciada y, además, los primeros tres puntos experimentales (de 0,032 a 0,050 cm<sup>3</sup>, a TPN, /g) se pueden unir por una recta, lo cual estaría diciendo que esta parte inicial responde a la isoterma de Temkin por la caída lineal del calor de adsorción. El resto de los puntos se ubican en una curva logarítmica que, por consiguiente, responderían a la isoterma de Freundlich. En síntesis, podemos decir que para la silica gel fluorinada hay una transición de Temkin a Freundlich dentro del rango observado (de  $V=0$  a  $V=0,25 \text{ cm}^3, \text{TPN, /g}$  y de  $p=0$  a  $p=30 \text{ Torr}$ ), y de allí es que aparecen dos porciones lineales en el gráfico log-log de V-p (Figura 20).

Como podemos observar, la influencia del tetrafluoruro de silicio, incorporado a la red de la silica gel, es notoria para una mayor captación de xenón ya que, por ej., a 1,5 Torr y a 25°C el aumento % en la cantidad de xenón adsorbido por la  $\text{SiF}_4/\text{Sg}$  es del 176% y a 37°C del 347%; a 5,0 Torr y 25°C el aumento es del 78% y a 37°C del 170% [con respecto a la silica gel no tratada].



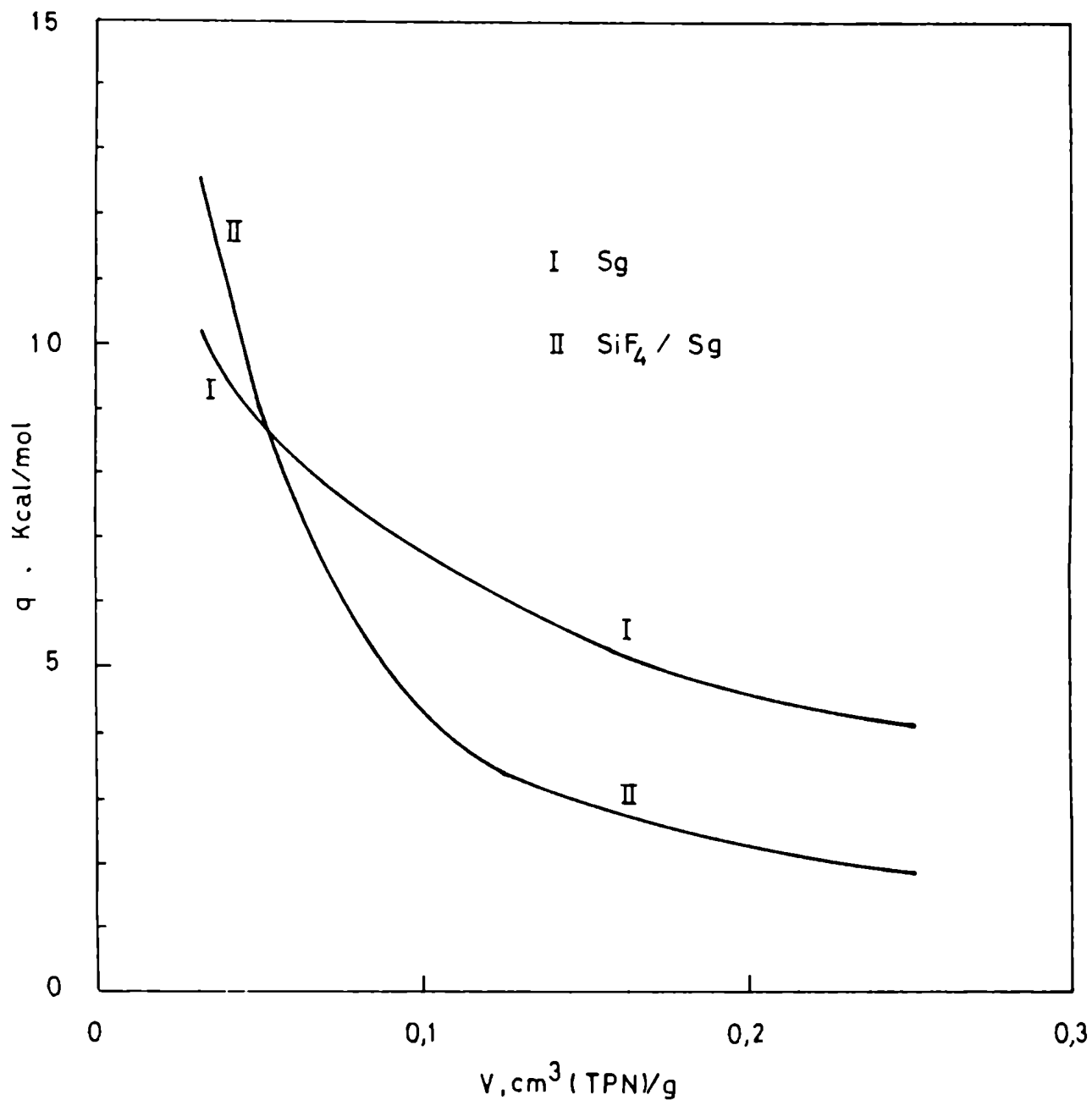


Figura 21. Calor de adsorción de xenón [q] en sílica gel 40 no tratada químicamente [curva I] y en silicagel 40 impregnada con SiF<sub>4</sub> al 1,6% P/P [curva II].  
Temperaturas de las isotermas consideradas: 25 y 37°C.  
V es el volumen adsorbido de xenón por gramo de adsorbente.

### 2.1.5 Adsorbente [carbón activado]/Adsorbato [nitrógeno]

El adsorbente utilizado en este caso fué carbón activado, cuyas características ya fueron expuestas en el punto 2.1.2. Este adsorbente fué posteriormente impregnado con fluoruro de hidrógeno anhidro de acuerdo al procedimiento reseñado en 2.1.2.1.2.

El adsorbato que se empleó fué nitrógeno de pureza 99,98%, el cual fué secado -antes de las experiencias- por pasaje del mismo a través de una columna rellena con silica gel deshidratada.

#### 2.1.5.1 Especificidad del proceso de adsorción.

La quimisorción posee una marcada especificidad, en contraste con la adsorción física que no la tiene. En la quimisorción, la magnitud de la adsorción depende a la vez del gas que se adsorbe y de las propiedades fisicoquímicas del adsorbente, como ser: superficie previamente desgasada en vacío y a elevadas temperaturas (limpieza), grado de insaturación de la misma, heteroátomos ligados a su superficie que actúan de un modo relevante en el proceso, etc.. La adsorción física, por el contrario, se produce sobre todas las superficies bajo condiciones adecuadas de presión y temperatura y cualquier adsorbato puede ser adsorbido en mayor o menor extensión.

Ya hemos comprobado que la adición de compuestos preferentemente fluorados al carbón activado mejora sensiblemente su capacidad de adsorción frente al xenón. Si esto es producido por algún tipo de quimisorción, entonces la adsorción de otro gas se vería atenuada por la incorporación del compuesto impregnante, puesto que este compuesto ocuparía sitios activos del adsorbente y, finalmente, provocaría un cierto grado de envenenamiento del carbón, dependiendo esto último de la concentración en que esté presente dicho componente impregnante.

Por otra parte, el nitrógeno libre ( $N_2$ ) es una molécula no-reactiva en condiciones normales, puesto que dos átomos de nitrógeno al unirse forman uno de los más fuertes enlaces covalentes conocidos, es decir un triple enlace utilizando los tres orbitales vacantes y los tres electrones externos desapareados de cada átomo. La energía de disociación de la molécula de nitrógeno es 226 Kcal/mol.

La unión del nitrógeno con el flúor necesita de condiciones especiales para su enlazamiento químico:

a) El trifloruro de nitrógeno,  $\text{NF}_3$ , un gas incoloro bastante inerte, fué descubierto como el producto principal de la electrólisis del fluoruro amónico ácido fundido,  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ , con ánodo de grafito a  $125^\circ\text{C}$  [102].

b) El difloruro de dinitrógeno,  $\text{N}_2\text{F}_2$ , otro compuesto gaseoso, fué preparado por Colburn y colaboradores [103] por pasaje de una corriente eléctrica a través de  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  fundido a  $120\text{-}130^\circ\text{C}$ .

c) El  $\text{N}_2\text{F}_2$  y el tetrafluoruro de dinitrógeno,  $\text{N}_2\text{F}_4$ , fueron hechos por Frazer [104] por pasaje de  $\text{NF}_3$  y mercurio a través de un campo eléctrico. El  $\text{N}_2\text{F}_4$  también fué obtenido por Dresdner, Tlumac y Young [105] con un 60% de rendimiento por reacción del  $\text{NF}_3$  y Hg a  $320\text{-}330^\circ\text{C}$ .

Por el contrario, el xenón se une fácilmente al flúor, para formar el  $\text{XeF}_2$ , lográndose una reacción espontánea a temperatura ambiente y en presencia de luz solar [18,37].

Cabe recordar que el nitrógeno es uno de los elementos más electronegativos, con un valor en la escala compacta relativa de los elementos de 4,49, incluso más electronegativo que el xenón, cuyo valor en la misma escala es de 4,06.

Consecuentemente, se intentó verificar todo lo anteriormente expuesto llevando a cabo la adsorción de nitrógeno sobre carbón activado desgasado -1 hora a  $24^\circ\text{C}$  + 8 horas a  $350^\circ\text{C}$ - , pero sin tratamiento químico, y desgasado e impregnado con fluoruro de hidrógeno anhidro al 2,0% P/P con respecto a la masa de carbón.

Los resultados experimentales están dados en las Tablas 22 y 23 y, los mismos, están graficados en la Figura 22, como masa de nitrógeno adsorbida por el carbón, por gramo de adsorbente ( $m_{\text{N}_2(c)}/m_c$ , mg/g), en función de la presión de nitrógeno de equilibrio [p, Torr]. Las temperaturas de las isotermae fueron  $25$  y  $37^\circ\text{C}$ . Un gráfico log-log de V-p, Figura 23, nos muestra que, tanto para carbón sin impregnar como para carbón impregnado con HF, los puntos experimentales obedecen aparentemente la isoterma de Freundlich, ya que los mismos se alinean en las rectas correspondientes.

Como podemos observar, la introducción de HF en la red gráfica del carbón disminuyó claramente su capacidad de adsorción de nitrógeno.

Un gráfico del calor de adsorción [q] en función del volumen

Tabla 22. Adsorción de nitrógeno en carbón activo sin impregnante, a 25 y 37°C. Desgasamiento previo: 1 hora a 24°C + 8 horas a 350°C.

25°C		37°C	
p	$\frac{m_{N_2}(c)}{m_c}$		$\frac{m_{N_2}(c)}{m_c}$
[Torr]	[mg/g]	[Torr]	[mg/g]
3,3	0,082	6,0	0,086
12,8	0,29	14,6	0,21
35,1	0,72	32,8	0,47
68,1	1,31	77,3	1,14
110,5	2,10	111,2	1,64
179,6	2,84	153,4	2,19

Tabla 23. Adsorción de nitrógeno en carbón activo impregnado con HF, a 25 y 37°C. Concentración de HF: 2,0% P/P. Desgasamiento previo: se usó el carbón ya desgasado anterior.

25°C		37°C	
p	$\frac{m_{N_2}(c)}{m_c}$	p	$\frac{m_{N_2}(c)}{m_c}$
[Torr]	[mg/g]	[Torr]	[mg/g]
4,1	0,070	6,2	0,065
12,0	0,19	12,5	0,13
31,5	0,52	30,5	0,34
63,9	1,03	56,8	0,63
109,7	1,72	95,1	1,20
151,1	2,24	139,5	1,70

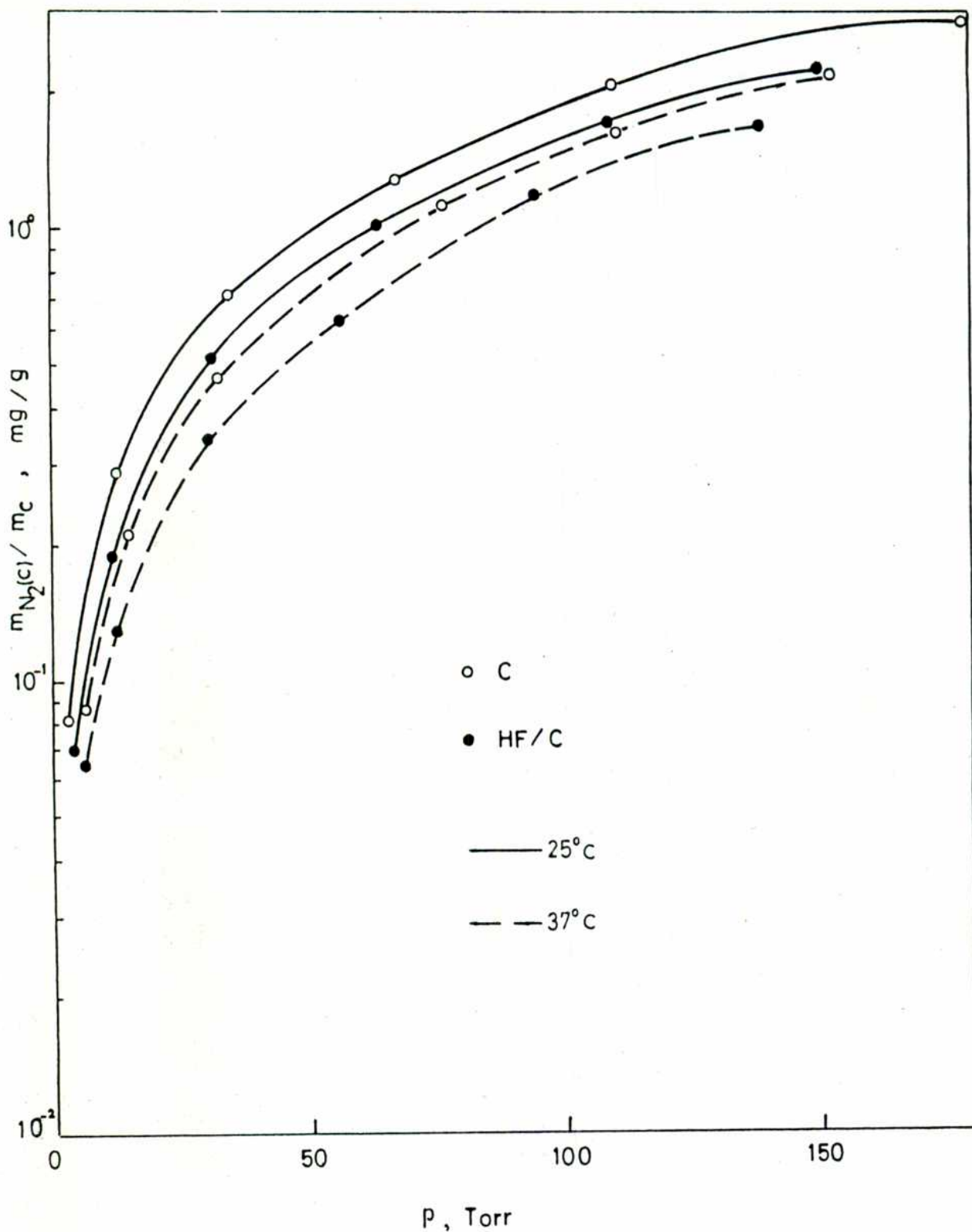


Figura 22. Isothermas de adsorción de nitrógeno en carbón activo sin impregnar e impregnado con HF al 2,0% P/P, a 25 y 37°C.

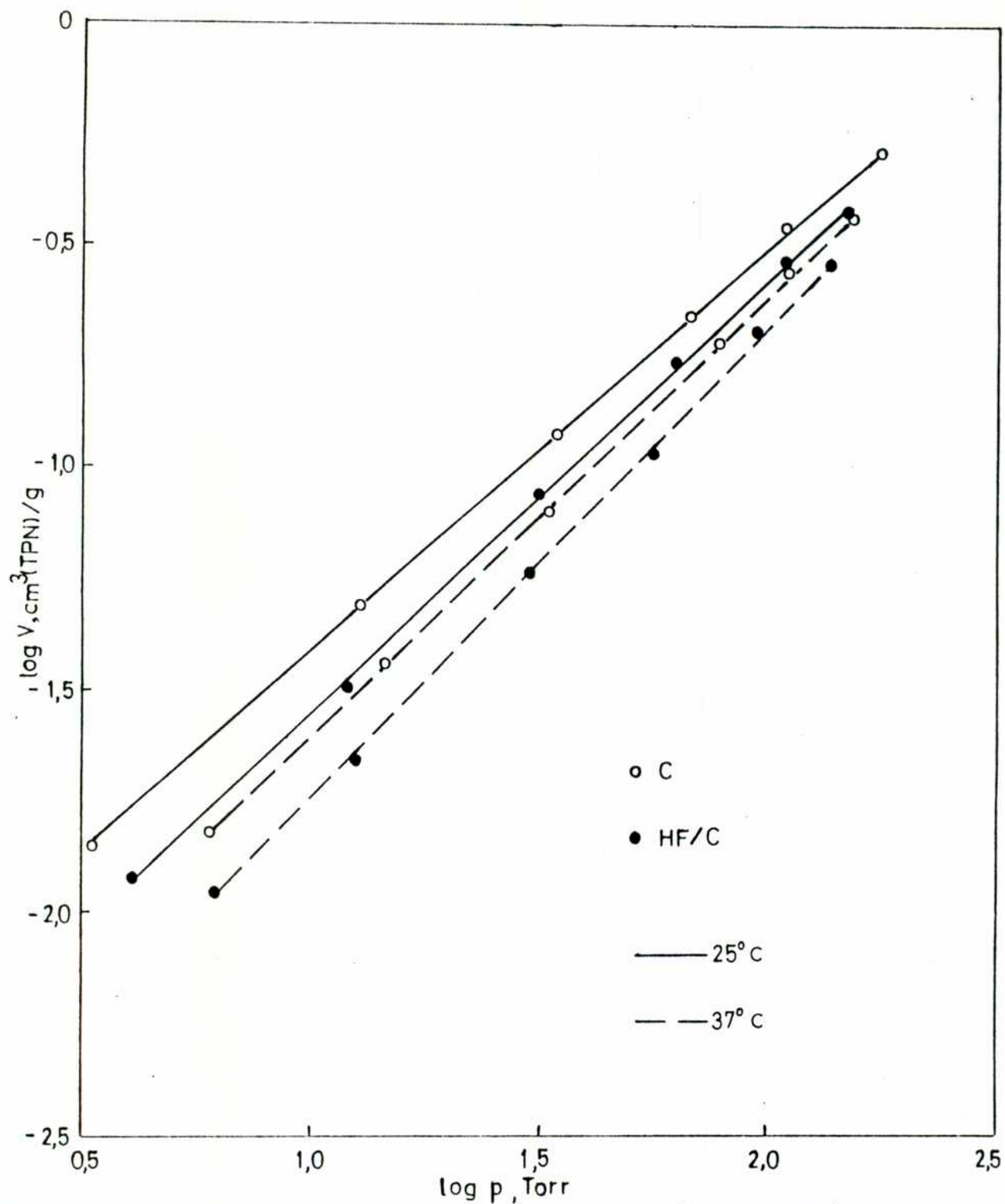


Figura 23. Isothermas log-log para la adsorción de nitrógeno en carbón activo sin impregnar comparadas con las de carbón activo impregnado con HF al 2,0% P/P, a 25 y 37°C.

adsorbido [a TPN] por gramo de adsorbente (V), Figura 24, nos muestra dos curvas logarítmicas similares que dan la pauta que, ambos casos, para carbón activo no impregnado y carbón activo impregnado con HF, obedecen a la isoterma de Freundlich.

Al ocupar el fluoruro de hidrógeno gaseoso sitios activos en el carbón y no haber ningún tipo de interacción entre el nitrógeno y el carbón activo fluorinado, el sistema se comporta simplemente como un adsorbente que adsorbe el gas por fisisorción pero, con menor capacidad de retención en relación al carbón activo no impregnado.

Finalmente, se puede acotar que el calor de adsorción inicial de nitrógeno para carbón activo desgasado es de 8,1 Kcal/mol, mientras que para carbón activo impregnado al 2,0% P/P con HF es de 7,0 Kcal/mol. Estos valores corresponden a un volumen de nitrógeno adsorbido [a TPN] de 0,016 cm<sup>3</sup> por gramo de adsorbente. Las isotermas consideradas para calcular estos valores fueron las de 25 y 37°C. Esta disminución en el calor inicial de adsorción de nitrógeno para el carbón activo impregnado con fluoruro de hidrógeno anhidro gaseoso en relación al no impregnado, corrobora lo dicho anteriormente que la adsorción por parte del carbón activo fluorinado es selectiva para xenón pero no para nitrógeno.

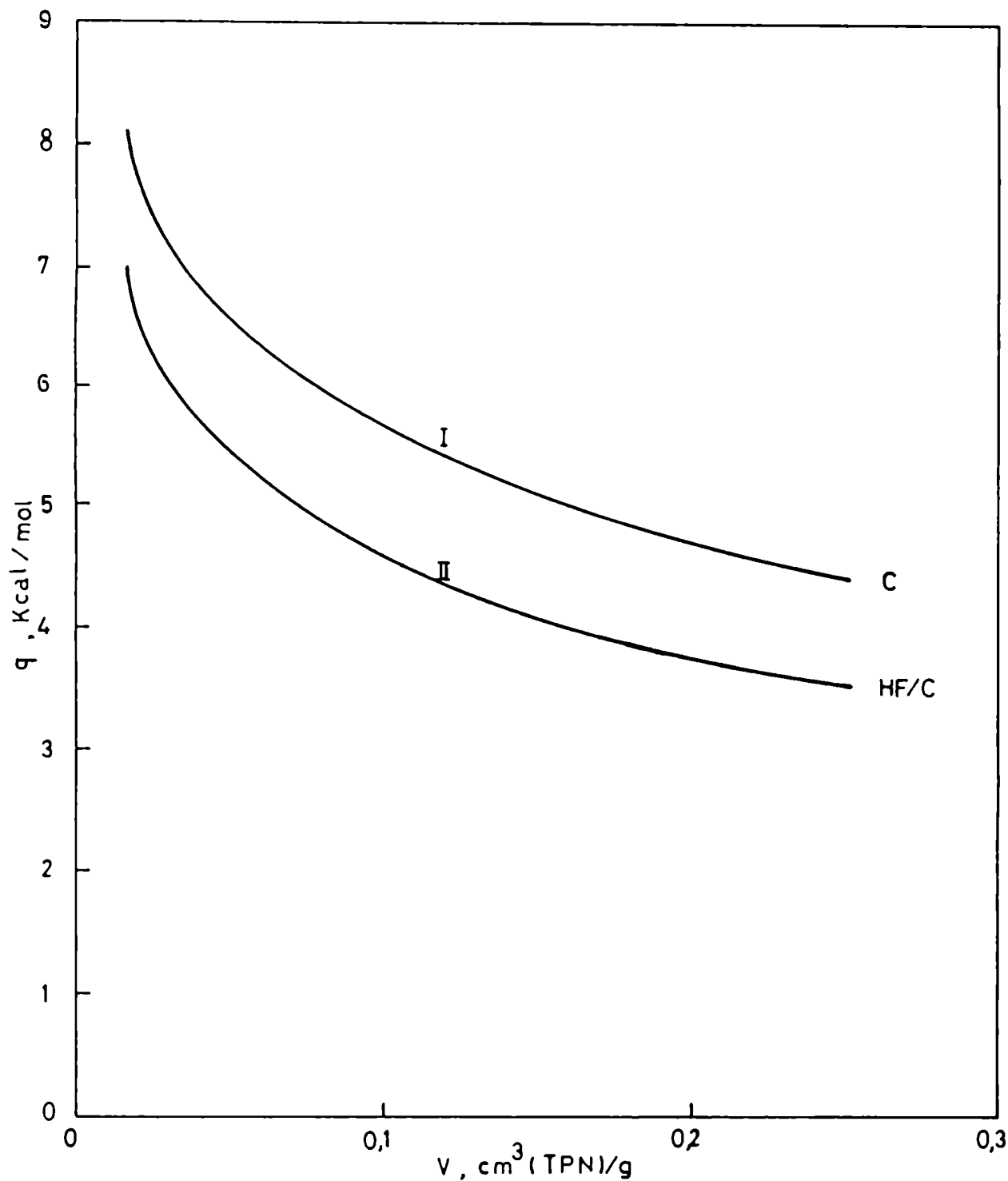


Figura 24. Calor de adsorción de nitrógeno ( $q$ ) en carbón activo no impregnado [curva I] y en carbón activo impregnado con HF al 2,0% P/P [curva II].  
Temperaturas de las isoterms consideradas: 25 y 37°C.  
 $V$  es el volumen adsorbido de nitrógeno por gramo de adsorbente.



## 2.2 Adsorción en equilibrio "dinámico"

### 2.2.1 Descripción del equipo de adsorción dinámica

El equipamiento necesario para trabajar en este tipo de experiencias fué acoplado a una parte de la línea de vacío ya existente, con el fin de lograr un flujo de gases que circularan, en forma continua y regulada, por las columnas adsorbentes. Un diagrama esquemático del mismo se muestra en la figura 25.

Se construyeron tres trampas en "U", T-1, T-2 y T-3, de iguales dimensiones (15 cm de altura, 5,8 cm de base y 0,8 cm de diámetro interno) en vidrio Pyrex y con llaves del tipo "Kontes" (hembra de vidrio, macho de teflón con tres "O-ring" de vitón para cierre de alto vacío. También se adaptó una trampa, C, rellena con virutas de cobre de 15,5 cm de altura por 2 cm de diámetro. Las trampas en "U" poseen un by-pass con llave que se une a las mismas por sus ramas laterales. Se aclara que la trampa T-3 no se muestra en el diagrama del equipo puesto que es idéntica a T-1 y, según el tipo de experiencias, se usó ó una u otra, puesto que T-1 fué fluorinada internamente para poder contener adsorbentes fluorados, en tanto T-3, no recibió este tratamiento previo, pues se utilizó para adsorbentes clorados. La trampa T-1 (ó T-3) contiene el adsorbente bajo estudio formando una pequeña columna en "U" de 8 cm de largo, 0,8 cm de diámetro y una altura de 2,5 cm en cada rama lateral. Esta trampa va colocada dentro de un termostato para asegurar la constancia en temperatura ( $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ) durante el curso de una dada experiencia. La trampa T-2 es similar a la anterior, pero contiene un adsorbente de referencia; ésta se sumerge en nitrógeno líquido para retener allí todo isótopo radiactivo de xenón que no sea adsorbido por T-1 (ó T-3). Las trampas T-1, T-2 y T-3 tienen en su rama derecha, como tope de la columna de adsorbente, un cilindro de malla de acero inoxidable, con fondo del mismo material; ésta malla hace de retenedor de las partículas de adsorbente cuando las atraviesa la corriente gaseosa. También se dispone de una trampa (R<sub>1</sub>, Figura 1) que consiste de un recipiente Pyrex con junta cónica en la cabeza y llave de cierre, que contiene carbón activado desgasado; la misma se sumerge en nitrógeno líquido cuando se necesita lograr en la línea un vacío de  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  Torr.

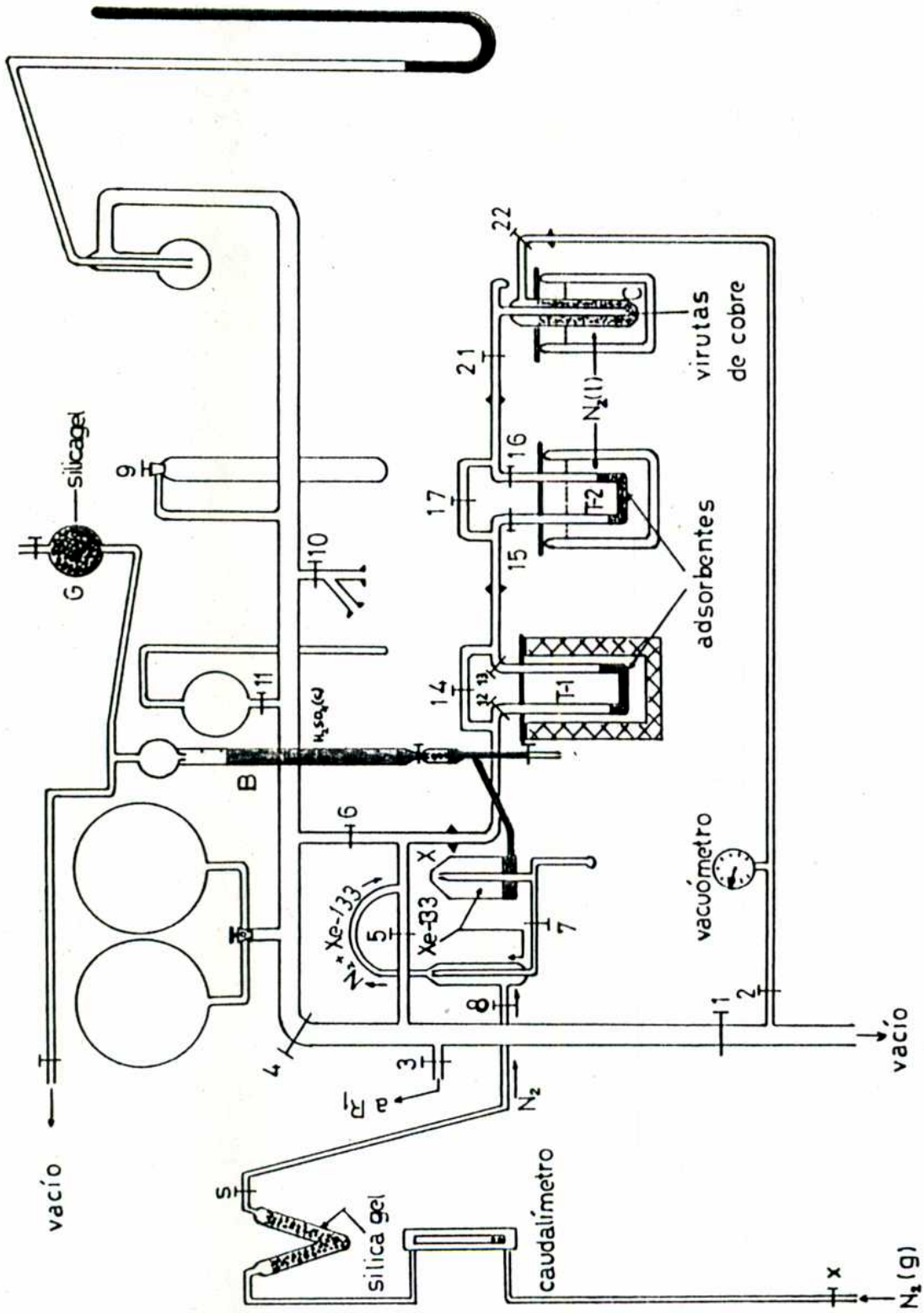


Figura 25. Equipo para la determinación de la capacidad de adsorción de xenón, en equilibrio "dinámico", de diferentes adsorbentes.

El recipiente contenedor de xenón radiactivo, X, es una trampa de vidrio invertida, de  $140 \text{ cm}^3$  de volumen útil, a la cual puede ingresar ácido sulfúrico concentrado (95-97%) proveniente de una bureta, B, de  $100 \text{ cm}^3$ . Esta bureta está conectada en su parte superior a un recipiente, G, que contiene silicagel deshidratada, con llave de cierre a la salida, y a una derivación por medio de la cual, haciendo vacío, se puede ingresar el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a la bureta; además, cerrando la llave de la bureta y manteniendo el vacío, puede desgasarse el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Por otra parte, el nitrógeno proveniente de un cilindro de gas comprimido, posee una pureza del 99,98% y, después de pasar por un reductor de presión, atraviesa un caudalímetro, una columna en "V" conteniendo sílica gel deshidratada, una llave de seguridad, s, e ingresa a la línea, mezclándose con el Xe-133 proveniente de su contenedor X. Los gases ya mezclados ingresan a las trampas respectivas. El circuito se cierra a la salida de la trampa C —que también está sumergida en nitrógeno líquido— y que a su vez está conectada a un vacuómetro y a la bomba mecánica a través de la llave 2.

Las uniones de las trampas entre sí y con la línea se logran con juntas planas de vidrio unidas con O-rings de vitón y broches ajustables.

Cuando es necesario evacuar gases húmedos o fluorinados, se los hace ingresar a una columna conteniendo sílica gel deshidratada (que retiene la humedad de los gases) e hidróxido de sodio en lentejas (que retiene el HF y los fluoruros ó cloruros volátiles), para posteriormente, recién ingresar los gases a la bomba de vacío.

### 2.2.2 Procedimiento experimental general

En las pruebas con trazador radiactivo (Xe-133) y nitrógeno como gas carrier, se varió según el caso, el adsorbente, la temperatura a la cual tiene lugar la adsorción, el tiempo de pasaje de la corriente gaseosa, el ácido sulfúrico desplazado, el flujo de gas y la depresión en línea; pero, la secuencia de pasos experimentales fué común a todas ellas y, podemos sintetizarla en las siguientes etapas:

- a) Se cargó T-1 (ó T-3) con el adsorbente bajo estudio, pre-

viamente desgasado y activado, y se la colocó dentro del termostato; se la conectó a la línea de vacío y se ajustó el sistema a la temperatura de trabajo.

b) Se conectó la trampa T-2 a la anterior, cargada con el adsorbente de referencia previamente desgasado y, se sumergió dentro de un termo conteniendo nitrógeno líquido.

c) Se conectó la trampa C (de virutas de cobre) a la anterior y se unió a la manguera plástica que, a su vez, estaba conectada al vacuómetro y, este último, se unía a la línea cerrando el circuito.

d) Con la llave Lx cerrada, se conecta la manguera que viene del caudalímetro, al reductor de presión del tubo de gas nitrógeno comprimido.

e) Se pone en funcionamiento la bomba de vacío y se abren las llaves L1, L2, L4, L5, L6, L8, Ls, L14 (ó L20), L17, L21 y L22 (cabe aclarar que el número de las llaves de cierre de la trampa T-3 son: L18, llave izquierda; L19, llave derecha; L20, llave del bypass).

f) Luego de lograr un vacío de aproximadamente 1 Torr, se cierra L4, L6 y L1. Se regula la llave general del tubo de nitrógeno comprimido en 30 KPa (225 Torr), se abre un poco Lx, regulándola conjuntamente con L2 y L22, para lograr la depresión y flujo de nitrógeno deseados.

g) Después de aproximadamente 15 minutos de circulación de nitrógeno, se llena otro termo con nitrógeno líquido y se sumerge en él la trampa C.

h) Se abre L7 y, cuando se nivelan las presiones, rápidamente se cierra L7. De esta manera, se efectúa una primera mezcla del Xe-133 con el nitrógeno y, las presiones gaseosas fuera y dentro del contenedor de xenón, X, son las mismas.

i) Después que haya circulado nitrógeno por la línea durante otros 15 minutos como mínimo, se abre L15, L16 y se cierra L17 y L5. El flujo y la depresión gaseosa es fuertemente alterado por la rápida adsorción de nitrógeno por el carbón activo de la trampa T-2 que está sumergida en nitrógeno líquido; consecuentemente, se

continúa regulando el flujo y la depresión al valor originalmente asignado.

j) Se abre L12 (ó L18), L13 (ó L19) y se cierra L14 (ó L20); se abre la llave del desecador G para ponerlo a presión atmosférica, se abre L7 y se comienza a hacer descender el ácido sulfúrico a una dada velocidad y, a partir de aquí, se cronometra el tiempo de pasaje. De esta manera, en forma automática y controlada, se va desplazando la mezcla de Xe, Xe-133 y N<sub>2</sub> existente en el recipiente X hacia la línea donde se encuentra con la corriente de nitrógeno circulante, mezclándose con ella y llegando posteriormente a las trampas T-1 (ó T-3), T-2 y C.

k) Luego de alcanzado el tiempo de pasaje estipulado, se detiene la salida de ácido sulfúrico, se cierra L7, Lx, L2, L12 (ó L18), L13 (ó L19), L15, L16, L8, Ls y se abre L14 (ó L20) y L17.

l) Se abre L2 y completamente L22 y, suavemente, L16 hasta lograr un vacío adecuado (2 - 3 Torr). Este paso es a los fines de disminuir la presión interior de nitrógeno de la trampa T-2 antes de sacarla del nitrógeno líquido para su medición. Luego, se cierra L16, L21, L22, L2 y, finalmente, la llave del desecador G.

### 2.2.3 Obtención del Xe-133 por irradiación de xenón natural

Dado que no se disponía de Xe-133 libre de portador, pero sí se contaba con xenón natural de alta pureza, se procedió a su irradiación con neutrones térmicos en el reactor RA-6 de Bariloche, cuyo flujo era de 0,5 a 0,8 . 10<sup>13</sup> n/cm<sup>2</sup>.s. La reacción nuclear que se produce es:  $^{132}\text{Xe}(n,\gamma)^{133}\text{Xe}$ . Para tal fin, se procedió al llenado de dos ampollas de cuarzo con carbón activado y xenón natural para su irradiación y posterior incorporación al recipiente contenedor de xenón, X, inserto en el equipo experimental.

El procedimiento que se siguió fué:

a) A dos tubos de cuarzo de 7,5 mm de diámetro externo y 5,6 mm de diámetro interno, se les cerró a cada uno un extremo con el soplete (oxígeno-gas natural), cuidando que el cierre terminara en una punta capilar curvada, ya que la misma serviría a posteriori para ser usada como "válvula de percusión". Un poco más arriba de cada tubo, se fundió parcialmente el cuarzo para hacerle un peque-

ño "cuello" [a la altura de lo que sería el otro extremo de la ampolla]; así, cada ampolla fué aproximadamente de 5 cm de largo.

b) Una vez preparadas las ampollas que todavía formaban una sola pieza con el resto del tubo de cuarzo [longitud total aproximada: 25 cm], se le agregó a una de ellas 100 mg de carbón activado y a la otra 200 mg de carbón activado.

c) Se les adaptó una manquera plástica con llave de cierre y abrazadera a cada tubo y se conectaron a la línea de vacío. Mientras la bomba mecánica hacía vacío, se calentó el carbón activo de cada tubo, primero suavemente y luego con el soplete, para eliminar la mayor cantidad de gases adsorbidos.

d) Completado el desgasamiento, se procedió a la adsorción de xenón, a la temperatura del nitrógeno líquido, haciéndose adsorber 15 mg de xenón en la ampolla que tenía 100 mg de carbón y, 31 mg de xenón en la ampolla que contenía 200 mg de carbón activado. La masa incorporada de gas noble fué deducida a partir de la calibración previa de la línea de vacío, la temperatura y la presión manométrica.

e) Una vez adsorbida la masa de xenón requerida en cada una de las ampollas por el carbón activado y, manteniendo el adsorbente a  $-195,8^{\circ}\text{C}$ , se procedió al cierre del "cuello" de cada ampolla con el soplete y su separación final del tubo inicial.

f) Ya listas las ampollas, se acondicionan en un can de aluminio, envueltas en lana de cuarzo. El can se cierra colocándole una tapa de aluminio y se lo posiciona en una prensadora. Posteriormente, se lo sumerge en nitrógeno líquido para verificar su estanqueidad por la no aparición de burbujas. Si no hay pérdidas, el can con las ampollas queda listo para su irradiación.

g) El can así preparado se envió al reactor RA-6 de Bariloche para su irradiación durante 40 horas.

h) Una vez irradiado el can, se extrae la tapa dentro de una celda blindada, y se recuperan las ampollas de cuarzo.

i) El próximo paso consistió en preparar los elementos necesarios para la recuperación del xenón irradiado. Para ello, se colocó una de las ampollas dentro de un tubo de vidrio Pyrex vertical,\* de 29 cm de largo por un cm de diámetro.

el cual tenía uno de sus extremos cerrado y, en el otro extremo, se le soldó previamente una junta plana de vidrio para poder, posteriormente, unirlo a la línea de vacío por intermedio de un O-ring de vitón y un broche ajustable. En la parte superior del tubo se adaptó una malla de acero inoxidable para evitar que partículas de carbón pasen a la línea cuando se abre la ampolla. Se ingresa asimismo dentro de este tubo un pequeño "martillo", compuesto por un tubo de vidrio sellado en ambos extremos, con un cilindro de hierro en su interior de 4 mm de diámetro (largo del martillo: 3 cm).

j) Se procedió a hacer vacío en la línea hasta por lo menos  $10^{-4}$  Torr y se desalojó el ácido sulfúrico del recipiente X (ver Figura 25) haciendo vacío en la bureta B.

k) Estando la línea ya preparada, se subió el "martillo" hasta el tope superior del tubo con un imán externo y, luego, se hizo caer sobre la punta capilar curvada de la ampolla, rompiéndola. El xenón entonces es liberado en parte; el resto se extrae del carbón activado calentándolo a  $150-200^{\circ}\text{C}$  durante 15 minutos. A su vez, todo el xenón se concentra en el tubo de condensación del recipiente X (que está debajo del mismo y directamente unido al tubo que ingresa al recipiente) que se mantiene a  $-195,8^{\circ}\text{C}$ . Finalmente, una vez condensado todo el xenón, se cierra la llave L7 y se retira el termo con nitrógeno líquido. De esta manera, todo el xenón y sus isótopos radiactivos —principalmente Xe-133— quedan dentro del recipiente X, listo para ser usado en las experiencias. Con la otra ampolla se siguió el mismo procedimiento.

#### 2.2.4 Medición de la actividad de Xe-133 de los lechos

El xenón-133 decae a cesio-133 (estable) con un período de semidesintegración de 5,25 días. Sus rayos gamma de 81 KeV son fácilmente medibles en un multicanal de buena resolución\*. En este caso se utilizó un multicanal Camberra, Serie 85, Modelo 8524 acoplado a un detector de estado sólido de germanio hiperpuro.

Una vez completada la secuencia de pasos descrita en 2.2.2., se sacan las trampas T-1 (ó T-3), T-2 y C de la línea y se van midiendo a una determinada altura del detector del multicanal. Las trampas T-1 (ó T-3) y T-2 se miden en posición vertical y la trampa C en posición horizontal. La geometría de los lechos adsorben-

\* La muestra utilizada poseía pureza radionucleídica.

tes en T-1, T-2 y T-3 son idénticas; la geometría del lecho C es diferente, pero, éste no se toma como comparación, sino que es usado simplemente como control y, en algunos casos, como eventual contenedor de xenón.

La base de acrílico donde se apoyan las trampas para su medición, es móvil y, puede ubicarse a diferentes alturas sobre el detector en ranuras calibradas de un soporte también construido en acrílico.

El error en la actividad registrada se trató de mantener por debajo del 5% y, en promedio, en la mayoría de las mediciones, fué del 2-3%. Además, se trató en todos los casos de que el tiempo muerto fuera del 0% (esto se logró variando la geometría de medición de la trampa colocándola a diferentes distancias del detector; las mismas estaban calibradas y relacionadas por un factor de eficiencia).

#### 2.2.5 Desgasamiento de los adsorbentes

Una vez medida la actividad de los lechos, se procede a su desgasamiento y recuperación del xenón adsorbido. El desgasamiento se realiza en vacío y a diferentes temperaturas y tiempos que dependen, en cada caso en particular, del adsorbente ó la cupla adsorbente-impregnante. El xenón desprendido se congela a  $-195,8^{\circ}\text{C}$  en otro recipiente colector con llave de cierre. La elución del Xe-133 con nitrógeno y condensación del gas noble en la trampa C, también fué utilizada en algunos casos.

#### 2.2.6 Experiencias realizadas y resultados obtenidos

De los tres adsorbentes básicos con los que se trabajó, es decir, carbón activado para cromatografía gaseosa, zeolita 5A (tamiz molecular) y sílica gel 40, el que posee la mayor capacidad para retener xenón es el carbón activado. Es por esta razón que en todas las experiencias realizadas con Xe-133 se utilizó como adsorbente de base al carbón activado (con y sin impregnante). Los compuestos halogenados impregnantes fueron los mismos que los que se usaron en las experiencias en equilibrio "estático", Las técnicas de preparación de los adsorbentes, tales como desgasamiento, impregnación, desgasamiento posterior, etc., también fueron similares. La masa de carbón activado inicial (antes de la impregnación) fué, en



todas las experiencias la misma: 1,7140 gramos (el carbón activo se conserva en un desecador al vacío; de allí se extrae una porción para pesarlo). El carbón activado utilizado (Merck), para cromatografía gaseosa, fué de 35 - 50 mesh. Las dimensiones de los lechos de carbón (sin impregnar e impregnado) se conservaron constantes en todos los casos: 8 cm de largo x 0,8 cm de diámetro interno.

Las variables que se tuvieron en cuenta en cada tipo de experiencia fueron:

- a) Temperatura del adsorbente bajo estudio.
- b) Tiempo de pasaje de la corriente gaseosa por todo el circuito de trampas.
- c) Volumen de ácido sulfúrico desplazado de la bureta, B, al recipiente contenedor de xenón, X.
- d) Flujo del gas carrier (Nitrógeno).
- e) Depresión en línea.
- f) Velocidad de la corriente gaseosa (que queda automáticamente fijada por el flujo, dado que las dimensiones de las columnas no se modificaron).

En cada experiencia también se consignará la actividad específica del Xe-133, la actividad total retenida en los lechos y la concentración de Xe-133 en el gas carrier (nitrógeno). Además se describirá el desgasamiento después de la impregnación del carbón activado y, el desgasamiento a posteriori del proceso de adsorción para la recuperación del xenón. El desgasamiento previo (inicial) del carbón activado sin impregnar ó antes de la impregnación fué, en todos los casos, de una hora a temperatura ambiente más ocho horas a 350°C.

A continuación se muestran los resultados obtenidos, en cada tipo de experiencias, realizadas con carbón activado sin impregnar e impregnado con  $\text{AgF}$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{HF} + \text{SnCl}_4$  y  $\text{PF}_5$ , en la Tablas 24, 25, 26, 27 y 28.

Tabla 24. Adsorción de Xe-133 bajo condiciones "dinámicas". Adsorbente: carbón activado sin impregnar.\* Gas carrier: N<sub>2</sub>.

Temperatura de T-1 (°C)	25	25	25	25	37
Tiempo de pasaje de los gases (min)	3	15	30	20	20
Volumen de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> desplazado (cm <sup>3</sup> )	6	20	20	20	20
Flujo gaseoso (cm <sup>3</sup> /min)	50	50	50	350	350
Depresión en la línea (cm de Hg)	10	10	10	10	10
Velocidad de los gases (cm/seg)	1,8	1,8	1,8	12,4	12,4
Retención en T-1 (%)	100	72,3	47,5	14,1	9,6
Actividad específica del Xe-133 (μCi/mg)	10,9	9,6	6,5	6,0	2,4
Actividad total retenida en los adsorbentes (μCi)	0,18	54,2	13,4	0,71	0,15
Concentración de Xe-133 en nitrógeno (nCi/cm <sup>3</sup> )	1,2	72,3	8,9	0,10	0,021
Recuperación del Xe-133	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)

(a) Se evacúa el xenón en vacío a 200°C durante 15 minutos.

(b) Ídem (a).

(c) Ídem (a).

(d) Ídem (a).

(e) Ídem (a).

\* El desgasamiento previo del adsorbente fué de una hora a 20°C + 8 horas a 350°C.

Tabla 25. Adsorción de Xe-133 bajo condiciones "dinámicas". Adsorbente: carbón activado impregnado con AgF al 3,2% P/P\*. Gas carrier: N<sub>2</sub>.

Temperatura de T-1 [°C]	25	37
Tiempo de pasaje de los gases (min)	20	20
Volumen de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> desplazado [cm <sup>3</sup> ]	19	19
Flujo gaseoso [cm <sup>3</sup> /min]	350	350
Depresión en la línea [cm de Hg]	10	10
Velocidad de los gases [cm/seg]	12,4	12,4
Retención en T-1 (%)	24,5	15,4
Actividad específica del Xe-133 [μCi/mg]	3,2	2,8
Actividad total retenida en los adsorbentes [μCi]	1,02	0,27
Concentración de Xe-133 en nitrógeno [nCi/cm <sup>3</sup> ]	0,146	0,038
Recuperación del Xe-133	[a]	[b]

[a] Se evacúa el xenón en vacío a 200°C durante 15 minutos.

[b] Se eluye todo el xenón por circulación de nitrógeno a 350 cm<sup>3</sup>/min, a 65 cm de Hg de depresión y durante 20 minutos. Este método de recuperación del xenón fué también efectivo.

\* El desgasamiento del adsorbente a posteriori de la impregnación fué de una hora a 20°C + 8 horas a 350°C.

Tabla 26. Adsorción de Xe-133 bajo condiciones "dinámicas". Adsorbente: carbón activado<sup>#</sup> impregnado con SnCl<sub>4</sub> al 1,3% P/P. [Los valores con asterisco corresponden a carbón activado impregnado con SnCl<sub>4</sub> al 1,3% + HF al 1,4% P/P]. Gas carrier: N<sub>2</sub>.

Desgasado del adsorbente pos-impregnación(°C; min)	150; 30	-	150; 30	150 <sup>*</sup> ; 30 <sup>*</sup>
Temperatura de T-3 (°C)	25	40	25	25 <sup>*</sup>
Tiempo de pasaje de los gases(min)	3	3	30	30 <sup>*</sup>
Volumen de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> desplazado [cm <sup>3</sup> ]	20	20	21	21 <sup>*</sup>
Flujo gaseoso [cm <sup>3</sup> /min]	50	50	50	50 <sup>*</sup>
Depresión en la línea[cm de Hg]	75	75	10	10 <sup>*</sup>
Velocidad de los gases [cm/seg]	1,8	1,8	1,8	1,8 <sup>*</sup>
Retención en T-3(%)	67,0	34,2	53,6	73,0 <sup>*</sup>
Actividad específica del Xe-133 (μCi/mg)	0,85	0,81	5,7	4,9 <sup>*</sup>
Actividad total retenida en los adsorbentes (μCi)	0,097	0,111	17,1	15,9 <sup>*</sup>
Concentración de Xe-133 en nitrógeno [nCi/cm <sup>3</sup> ]	0,65	0,74	11,4	10,6 <sup>*</sup>
Recuperación del Xe-133	(a)	(b)	(c)	(d)

(a) Se eluye todo el xenón por circulación de nitrógeno a 350 cm<sup>3</sup>/min, a 65 cm de Hg de depresión y durante 20 minutos.

(b) Se evacúa el xenón en vacío a 200°C durante 15 minutos.

(c) Idem (b).

(d) Idem (b).

# Previo a la impregnación, el carbón activado fué desgasado una hora a 20°C + 8 horas a 350°C.

Tabla 27. Adsorción de Xe-133 bajo condiciones "dinámicas". Adsorbente: carbón activado<sup>#</sup> impregnado con PF<sub>5</sub> al 1,3% P/P. Gas carrier: N<sub>2</sub>.

Desgasado del adsorbente pos-impregnación(°C; min)	100; 30	150; 30	350; 60
Temperatura de T-1 (°C)	25	25	25
Tiempo de pasaje de los gases(min)	30	30	30
Volumen de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> desplazado (cm <sup>3</sup> )	20	20	20
Flujo gaseoso (cm <sup>3</sup> /min)	50	50	50
Depresión en la línea(cm de Hg)	10	10	10
Velocidad de los gases (cm/seg)	1,8	1,8	1,8
Retención en T-1(%)	91,6	70,5	71,9
Actividad específica del Xe-133 (μCi/mg)	3,8	2,3	1,8
Actividad total retenida en los adsorbentes (μCi)	2,02	2,00	1,96
Concentración de Xe-133 en nitrógeno (nCi/cm <sup>3</sup> )	1,3	1,3	1,3
Recuperación del Xe-133	(a)	(b)	(c)

(a) Se evacúa el xenón en vacío a 100°C durante 30 minutos.\*

(b) Se evacúa el xenón en vacío a 150°C durante 30 minutos.

(c) Idem (b).

# Previo a la impregnación, el carbón activado fué desgasado una hora a 20°C + 8 horas a 350°C.

\* También puede recuperarse el xenón por calentamiento del adsorbente a 50 - 60°C, elución con N<sub>2</sub> y condensación posterior.

Tabla 28. Comparación de la capacidad de adsorción de Xe-133 por los carbones activos sin impregnar e impregnados, a igualdad de las variables operativas.

Adsorbente	Desgasado pos impregnar (°C; min)	T (°C)	Tiempo de pasaje (min)	Flujo (cm <sup>3</sup> /min)	Depresión (cm de Hg)	(%)
AgF/C	350; 480	25	20	350	10	10,4
AgF/C	-	37	20	350	10	5,8
SnCl <sub>4</sub> /C	150; 30	25	30	50	10	6,1
HF+SnCl <sub>4</sub> /C	150; 30	25	30	50	10	25,5
PF <sub>5</sub> /C	100; 30	25	30	50	10	44,1
PF <sub>5</sub> /C	150; 30	25	30	50	10	23,0
PF <sub>5</sub> /C	350; 60	25	30	50	10	24,4

Las diferencias entre el porcentaje de incremento (%) del xenón retenido en los carbones activos impregnados y el de aquellos sin impregnar, bajo las mismas condiciones de operación, están sintetizados en la Tabla 28. Podemos observar que en todos los casos los carbones activos impregnados con compuestos halogenados incrementan la retención de xenón, como ya lo habíamos comprobado en las experiencias "estáticas".

De todos los compuestos impregnantes utilizados, el PF<sub>5</sub> es el más indicado, y con el que se logran los mayores rendimientos de retención; así, el carbón activo impregnado al 1,3% P/P con PF<sub>5</sub> aumenta su capacidad de retención en un 44%.

La temperatura del desgasado pos-impregnación es importante para el caso del PF<sub>5</sub>/C, por ejemplo, ya que a 100°C se obtuvo un 44% de incremento en la capacidad de adsorción en relación al carbón no impregnado y, aumentando esa temperatura, disminuye al 23 - 24%. Aquí puede haber dos posibilidades; una, que se produzca algún cambio superficial que altere las propiedades fisicoquímicas de la cupla adsorbente-impregnante y, otra, que algún compuesto volátil derivado del flúor o fósforo del impregnante sea eliminado del carbón

cuando lo atraviesa la corriente gaseosa. Para verificar esto último, se desgasó una de las trampas de  $\text{PF}_5/\text{C}$  que contenía Xe-133, a  $350^\circ\text{C}$  durante una hora, y se condensaron los gases desprendidos en un recipiente enfriado con nitrógeno líquido; luego, se hizo ingresar al recipiente unos  $\text{cm}^3$  de agua destilada, se agitó y, se sometió a los análisis cualitativos correspondientes.

Se separaron dos porciones de la solución; a una se le agregó unas gotas de  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  [rojo] y no se decoloró, lo que implica que no hay fluoruros en la solución. Esta prueba se basa en el hecho que el ion  $\text{F}^-$  forma un complejo incoloro muy estable con  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{FeF}_6^{3-}$ ) y así, le permite destruir otros complejos coloreados menos estables.

A la otra porción se le agregó molibdato amónico y bencidina, en medio nítrico y, no hubo aparición ni de precipitado ni color amarillo, con lo cual se descartó la presencia de fosfatos en la solución. Esta experiencia se basa en que el fosfato reacciona con el molibdato amónico ( $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$ ), en medio nítrico, para producir un precipitado amarillo cristalino de fosfomolibdato amónico. Si hay presencia de silicatos, no se forma precipitado pero la solución se torna amarilla. La bencidina simplemente resalta la sensibilidad de la reacción.

De los análisis realizados se deduce que la primera posibilidad puede ser válida, es decir, que a mayor temperatura el pentafluoruro de fósforo reaccione más extensamente con el carbón activado, dando lugar a un compuesto fluorocarbonado más inerte. Esto, evidentemente se produce cuando se somete al carbón activado impregnado con  $\text{PF}_5$  a temperaturas de  $150^\circ\text{C}$  ó más. También vemos, en la Tabla 28, que en el rango de  $150$  a  $350^\circ\text{C}$  la capacidad de adsorción de xenón por el carbón activo impregnado con  $\text{PF}_5$ , prácticamente no varía, manteniéndose entre el 23 y el 24%, similar al incremento porcentual del carbón activado impregnado con tetracloruro de estaño y fluorinado posteriormente con fluoruro de hidrógeno anhidro, en forma gaseosa [ 25% ].

### 2.3 Espectroscopía infrarroja: su aplicación al estudio de carbones activados

La región infrarroja del espectro abarca radiación de números de onda que varían aproximadamente entre 13000 y 33  $\text{cm}^{-1}$ , ó longitudes de onda de 0,75 a 300 micras.

La espectrofotometría infrarroja es de gran utilidad para la identificación de compuestos orgánicos, puesto que sus espectros son generalmente complejos y proporcionan numerosos máximos y mínimos que pueden emplearse para fines de comparación. De hecho, el espectro de absorción infrarrojo de un compuesto orgánico representa una de sus propiedades físicas verdaderamente única. Además, la energía absorbida en la región infrarroja depende de factores tales como la masa de los átomos y la fuerza de los enlaces que los mantienen unidos.

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento vibratorio o rotatorio. Solo en estas circunstancias puede actuar recíprocamente el campo alternativo de la radiación con la molécula y causar cambios en su movimiento. Si la frecuencia de la radiación iguala a la frecuencia de una vibración natural de la molécula, se produce una transferencia neta de energía que da por resultado un cambio en la amplitud de la vibración molecular; la consecuencia es absorción de la radiación. No hay cambio en el momento dipolar durante la vibración o rotación de especies homonucleares como  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  ó  $\text{Cl}_2$ , y estos compuestos no absorben en el infrarrojo.

Nosotros seleccionamos este método de análisis puesto que, por el estudio del espectro infrarrojo de moléculas adsorbidas, es la forma más directa de distinguir si una dada adsorción es física ó química. Pero, en el caso específico de muestras de carbón, existen una serie de inconvenientes para obtener espectros infrarrojos de alta calidad. Esto es debido a la elevada pérdida de luz por dispersión, especialmente cuando se trabaja en el rango de las altas frecuencias y, además, la radiación es considerablemente absorbida por el "background".

Un breve resumen de espectroscopía infrarroja de adsorbentes carbonados es el de Garten, Weis y Willis [106]. De los trabajos



más importantes podemos citar al de Brown y Turkevich [107], y los estudios realizados por autores Soviéticos [108] y Americanos[109]. También puede citarse otra importante publicación sobre este tema realizada por Smith N., Young y Smith A.[110].

### 2.3.1 Preparación de las muestras de carbón activado

Para su estudio por infrarrojo, las partículas de carbón pueden ser suspendidas en un medio transparente apropiado formando una mezcla de dos fases. Una condición importante para lograr espectros satisfactorios, es que el tamaño de partícula del sólido suspendido sea menor que la longitud de onda de la radiación; si no se cumple esta condición, se pierde una parte importante de la radiación por dispersión. Para ello, se molió el carbón activado en un mortero de ágata, con una "mano de mortero" del mismo material. El trabajo fué tedioso pues el carbón no es fácil de moler hasta una granulometría tan fina pero, tomado de a pequeñas porciones, moliéndolo, agregándole algunas gotas de agua destilada y continuando la molienda, pudo lograrse un carbón activado cuya distribución de partículas fué, aproximadamente, el siguiente: un 80% de hasta 10 micras y el 20% restante, no mayores a 20-30 micras. Luego de la molienda, se coloca el carbón activado en un desecador al vacío hasta su completo secado. El líquido oleoso e incoloro utilizado para las suspensiones fué vaselina líquida y, en otros casos también se usó Nujol.

Como lo que se pretende estudiar es la superficie de las partículas de carbón activado y, si en ellas puede detectarse algún tipo de enlace del xenón con algunos de los elementos que componen dicha superficie, fué necesario llevar a cabo el mismo proceso que el realizado en las pruebas anteriores, o sea, desgasamiento del carbón activado, activación con algún impregnante, gasificación con xenón y/o nitrógeno, etc. Todo este procesamiento debe realizarse antes de mezclar el carbón con la vaselina líquida (ó Nujol) y, además, fuera del alcance de los gases atmosféricos. Para ello, se construyó en vidrio Pyrex, y con dos llaves para vacío, el recipiente adecuado para la preparación de las muestras. Un esquema del mismo esta dado en la Figura 26. El volumen interno total del recipiente era de 25 cm<sup>3</sup>.

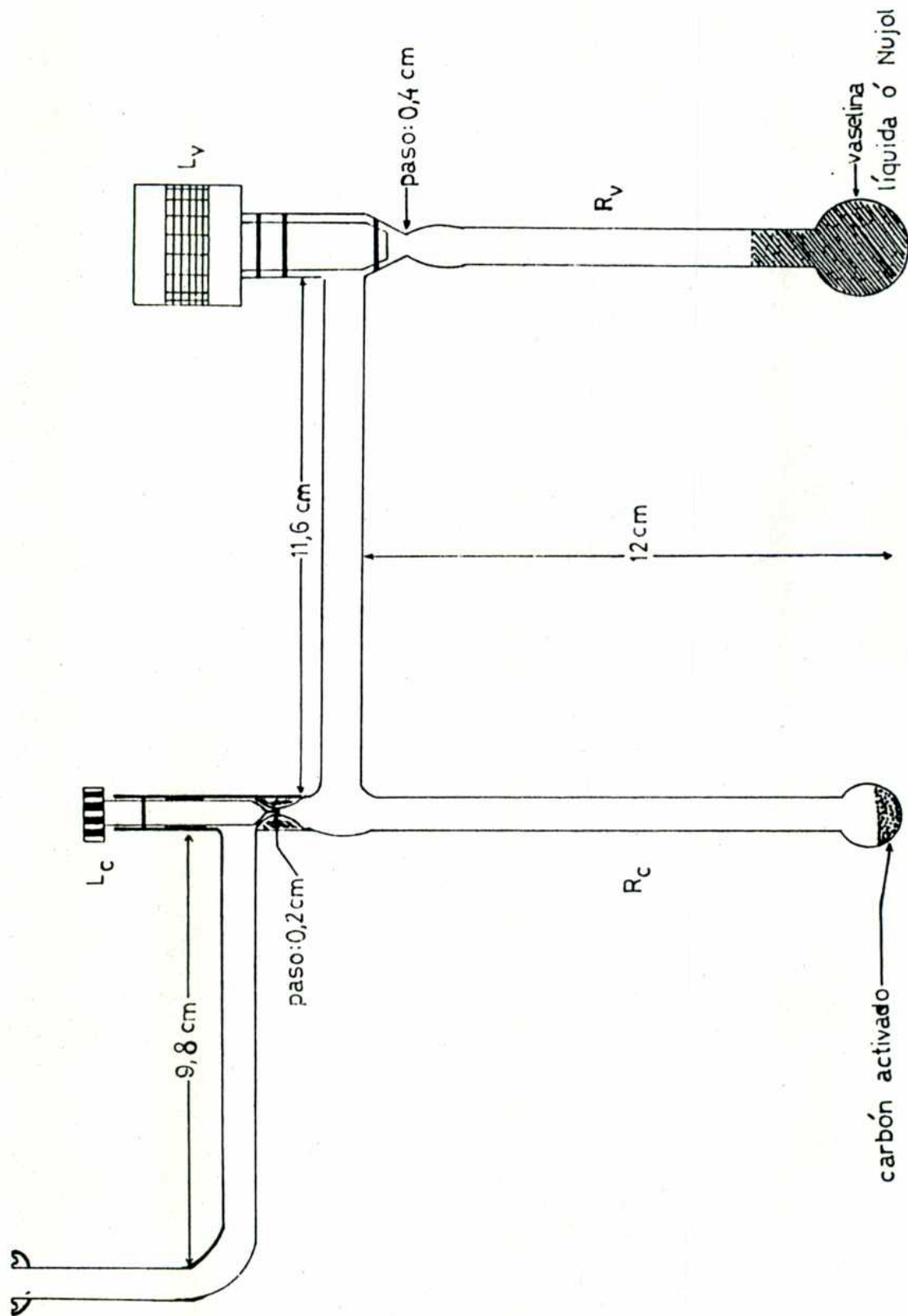


Figura 26. Recipiente usado para la preparación de las muestras, para espectrofotometría infrarroja, de carbón activado desgasado [con y sin tratamiento posterior] en vaselina líquida ó Nujol, fuera del alcance de los gases atmosféricos.

El recipiente dispone de un codo que termina en una junta plana con O-ring de vitón para unirlo a la línea de vacío. La parte que contiene el carbón la denominaremos  $R_c$  y la que contiene la vaselina (ó Nujol), la llamaremos  $R_v$  y, sus llaves para vacío,  $L_c$  y  $L_v$  respectivamente.

El procedimiento general que se siguió, considerando que la concentración de carbón activado más adecuada para preparar el "mull" de vaselina fué de 20-30 mg de carbón por  $\text{cm}^3$  de vaselina líquida, fué el siguiente:

[a] Se cargó  $R_v$  con  $5 \text{ cm}^3$  de vaselina líquida y se desgasó una hora a temperatura ambiente y en vacío. Luego, se cerró  $L_v$ .

[b] Se cargó  $R_c$  con 100-150 mg de carbón activado previamente molido hasta la granulometría antedicha y secado al vacío. Se desgasó una hora a temperatura ambiente y 5 horas a  $400^\circ\text{C}$ . Luego, se cerró  $L_c$ .

[c] Estando en la línea de vacío, se abrió  $L_c$  y se hizo ingresar el agente "activante" en el carbón, siguiendo la misma metodología enunciada en las experiencias estáticas. Seguidamente, se calentó y desgasó si era necesario (esta parte es válida solamente para las muestras de carbón que lleven impregnante).

[d] Luego, se hizo ingresar xenón y/o nitrógeno a una dada presión, produciéndose la adsorción correspondiente, en general, a temperatura ambiente.

[e] Posteriormente, se abrió  $L_v$ , se cerró  $L_c$  y, se desconectó el recipiente de la línea de vacío. Inclinando el recipiente se permitió que la vaselina pasara a  $R_c$  y, se agitó lo suficiente hasta lograr una suspensión homogénea con el carbón activado. Cuando ambos componentes estuvieron bien mezclados, se llevó a presión atmosférica con nitrógeno seco.

[f] Finalmente, se abrió la llave  $L_c$  después de invertir el recipiente, y se deja escurrir la suspensión en un frasquito de vidrio de  $10 \text{ cm}^3$ , siempre en corriente de nitrógeno seco. Ya trasvasada la suspensión, se cerró el frasquito con un tapón de caucho siliconado y un precinto metálico, quedando así listo para su medición. Las mediciones espectrofotométricas se trataron de realizar lo más rápidamente posible.

Siguiendo la secuencia de pasos anterior, se fueron preparando las diferentes muestras para ser analizadas por infrarrojo:

\* Muestra "A": Aquí simplemente se mezcló carbón activado desgasado con vaselina líquida; esta muestra y la de vaselina, sirvieron de blanco.

\* Muestra "B": Al carbón activado desgasado se le hizo adsorber  $N_2$  hasta presión atmosférica; luego, se mezcló con la vaselina.

\* Muestra "C": Se hizo ingresar a la línea de vacío 15 Torr de Xe y,  $N_2$ , hasta una presión total de 181 Torr. Abriendo  $L_c$  y a posteriori  $L_v$ , se ingresó la mezcla al recipiente donde se produjo la adsorción de Xe y  $N_2$  sobre el carbón activado desgasado; luego, se mezcló con la vaselina.

\* Muestra "D": Al carbón activo desgasado se le hizo adsorber  $PF_5$  gaseoso [la concentración final de  $PF_5$  fué del 2-3% P/P con respecto a la masa de carbón]. Luego, se calentó el carbón activo impregnado 30 minutos a  $100^\circ C$  en vacío. Posteriormente, se mezcló con la vaselina y se agregó  $N_2$  seco hasta presión atmosférica. Esta muestra fué otro de los blancos.

\* Muestra "E": Se siguió el mismo procedimiento anterior pero, antes de mezclar el carbón impregnado con la vaselina, se ingresó a la línea de vacío 15 Torr de xenón y, nitrógeno, hasta una presión total de 175 Torr; se esperó a que el sistema gas-sólido llegara al equilibrio, después se mezcló con la vaselina y, finalmente, se introdujo  $N_2$  hasta presión atmosférica.

\* Muestra "F": Procedimiento ídem al anterior pero sin el agregado de xenón.

\* Muestra "G": Procedimiento similar al seguido para la muestra "E", pero con algunas variantes a saber:

1) Masa de carbón activado utilizada: 150 mg.

2) Volumen de Nujol:  $5\text{ cm}^3$ .

3) Al carbón activo impregnado con  $PF_5$  se le hizo adsorber una mezcla de xenón (20 Torr) y nitrógeno seco (5 Torr); el volumen del múltiple de vacío a esa presión total era de  $455\text{ cm}^3$ . Una vez alcanzado el equilibrio del sistema a temperatura ambiente, se baja la temperatura hasta  $-195,8^\circ C$ , de manera que todo el Xe y

$N_2$  de la línea sean adsorbidos por el carbón activo; luego, se cerró  $L_c$  y se retiró el recipiente de la línea y del termo que contenía el nitrógeno líquido. Se esperó 20 horas y después se procedió al mezclado del adsorbente con el Nujol.

Las variantes a que fué sometida la muestra "G" (en relación al procedimiento seguido para la muestra "E"), fueron para aumentar la concentración superficial de reactivos y productos, de manera de poder detectar con mayor facilidad por análisis infrarrojo cualquier nuevo producto formado. En esta muestra se usó Nujol, ya que al ser una vaselina líquida más purificada, tendremos menos bandas de esta sustancia que puedan ocultar alguna otra banda de interés. También se realizó una prueba con Nujol solamente para tenerla como blanco.

\* Muestra "H": En esta muestra se mezcló carbón activo desgastado con Nujol en vez de vaselina. La concentración de carbón en la suspensión fué de  $30 \text{ mg/cm}^3$ . Esta muestra también sirvió como blanco.

### 2.3.2 Espectros infrarrojos

Los espectros infrarrojos fueron obtenidos con un espectrofotómetro Jasco, modelo A-100, de doble haz, usando el mismo una red de difracción como elemento dispersante y una célula de bromuro de potasio como componente contenedor de la muestra. Este instrumento permite medir espectros infrarrojos entre  $4000$  y  $650 \text{ cm}^{-1}$ . El otro equipo utilizado fué un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 225 de doble haz, teniendo como elementos dispersantes una red de difracción y un prisma de bromuro de potasio, según la zona del espectro donde trabaje. La celda usada fué de bromuro de potasio. Este equipo permite medir espectros infrarrojos entre  $4000$  y  $200 \text{ cm}^{-1}$ . La resolución óptima en ambos casos fué obtenida variando el espesor de la muestra en la célula, por interposición entre ambas placas de bromuro de potasio de espaciadores adecuados ( $0,1$  a  $0,5 \text{ mm}$ ).

Una vez obtenidos los espectros infrarrojos de todas las muestras preparadas, se procede a su análisis. En la Figura 27 está dado el espectro de la muestra "A", que es uno de los blancos. Los espectros de las muestras "B", "C", "D" y "F" fueron similares al de la muestra "A", dentro del rango considerado ( $4000$  a  $650 \text{ cm}^{-1}$ )

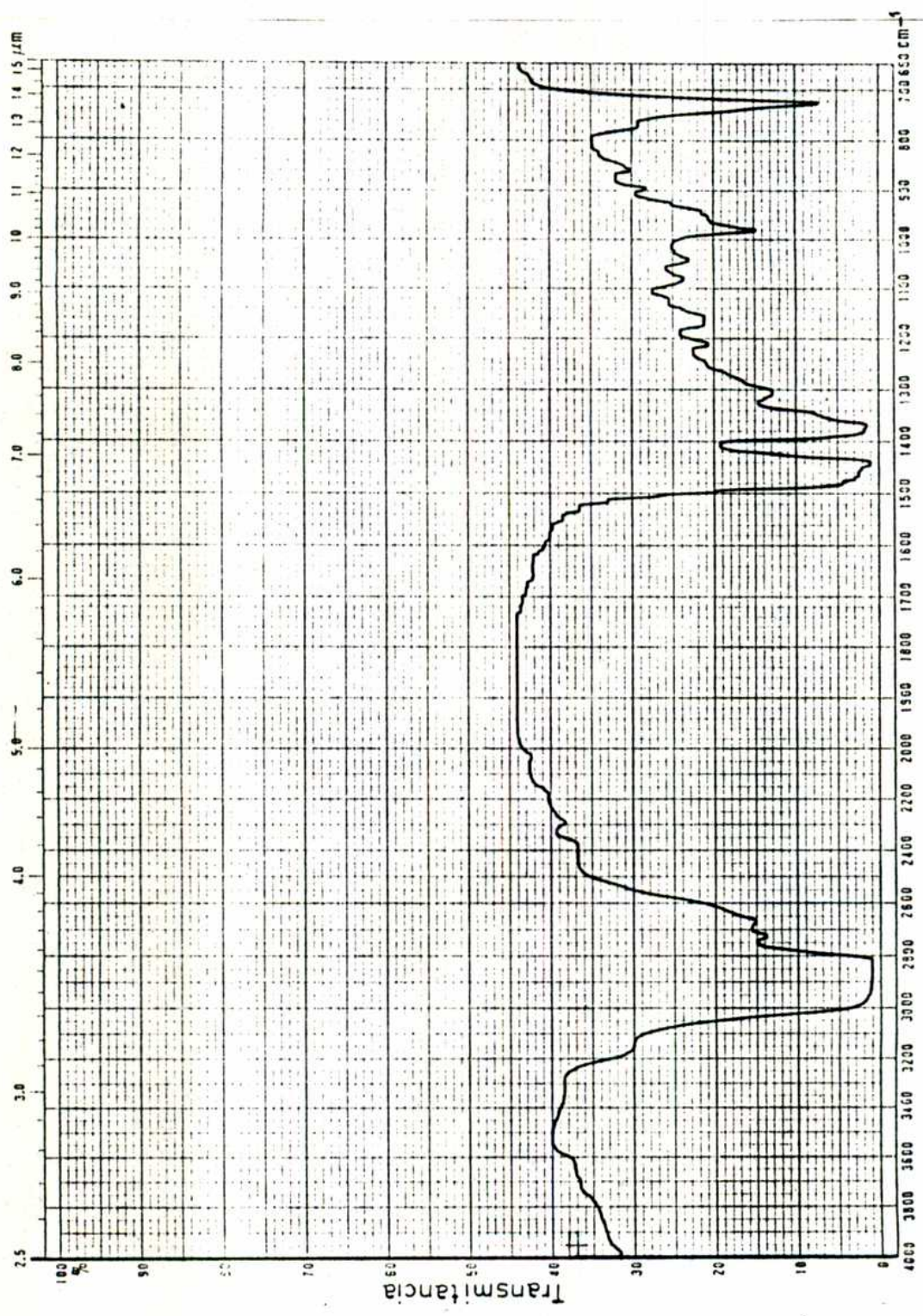


Figura 27. Espectro infrarrojo de la muestra "A" [carbón activo desgasado en vaselina líquida], [blanco].

pero, en la Figura 28, donde está dado el espectro de la muestra "E", puede observarse un pequeño pico en aproximadamente  $670\text{ cm}^{-1}$ , el resto corresponde a las bandas de la vaselina líquida.

Para verificar este pico y, además, ver si aparecían otras bandas a frecuencias más bajas, se usó el otro equipo (Perkin-Elmer 225) y se trabajó, especialmente, en el rango de  $800\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros mostrados en la Figura 29, donde se emplearon las muestras "G" (identificado con la letra "g") y "H" (identificado con la letra "h"), se superpusieron en el mismo gráfico a los fines de comparación. Podemos observar que en el espectro "g", de la muestra "G", también aparece un pico a los  $674\text{ cm}^{-1}$ , el resto es de las bandas del Nujol. El espectro "h", de la muestra "H", es el blanco (carbón activo desgasado más Nujol). Este pico,  $674\text{ cm}^{-1}$ , sería el mismo que el obtenido con la muestra "E",  $670\text{ cm}^{-1}$ , dentro del margen de error experimental (aproximadamente  $5\text{ cm}^{-1}$ ) y diferencia de instrumentos. Este pico no apareció en las demás muestras, lo que implica que la combinación del carbón activado impregnado con  $\text{PF}_5$  y al cual se le hizo adsorber  $\text{Xe} + \text{N}_2$ , da lugar a un compuesto nuevo, es decir, que estamos en presencia de una quimisorción.

Dado que se obtuvo un solo pico indicativo, no fué posible identificar el compuesto, pero sí puede decirse que existe un enlace nuevo provocado por la presencia del  $\text{PF}_5$  y  $\text{Xe}$  en el carbón activado.

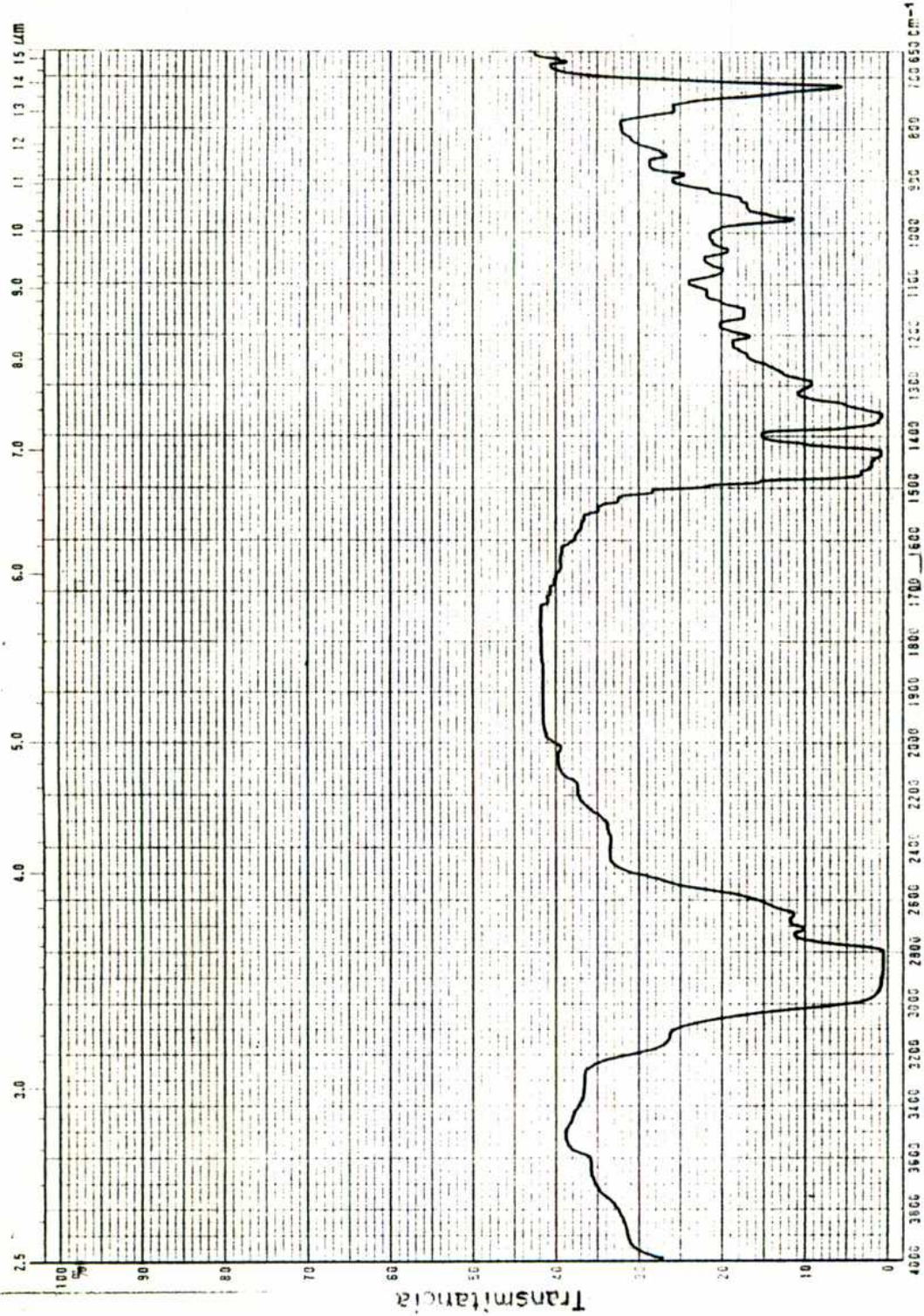


Figura 28. Espectro infrarrojo de la muestra "E" (carbón activo desgasado e impregnado con PF<sub>5</sub> + Xe + N<sub>2</sub> + vaselina líquida).



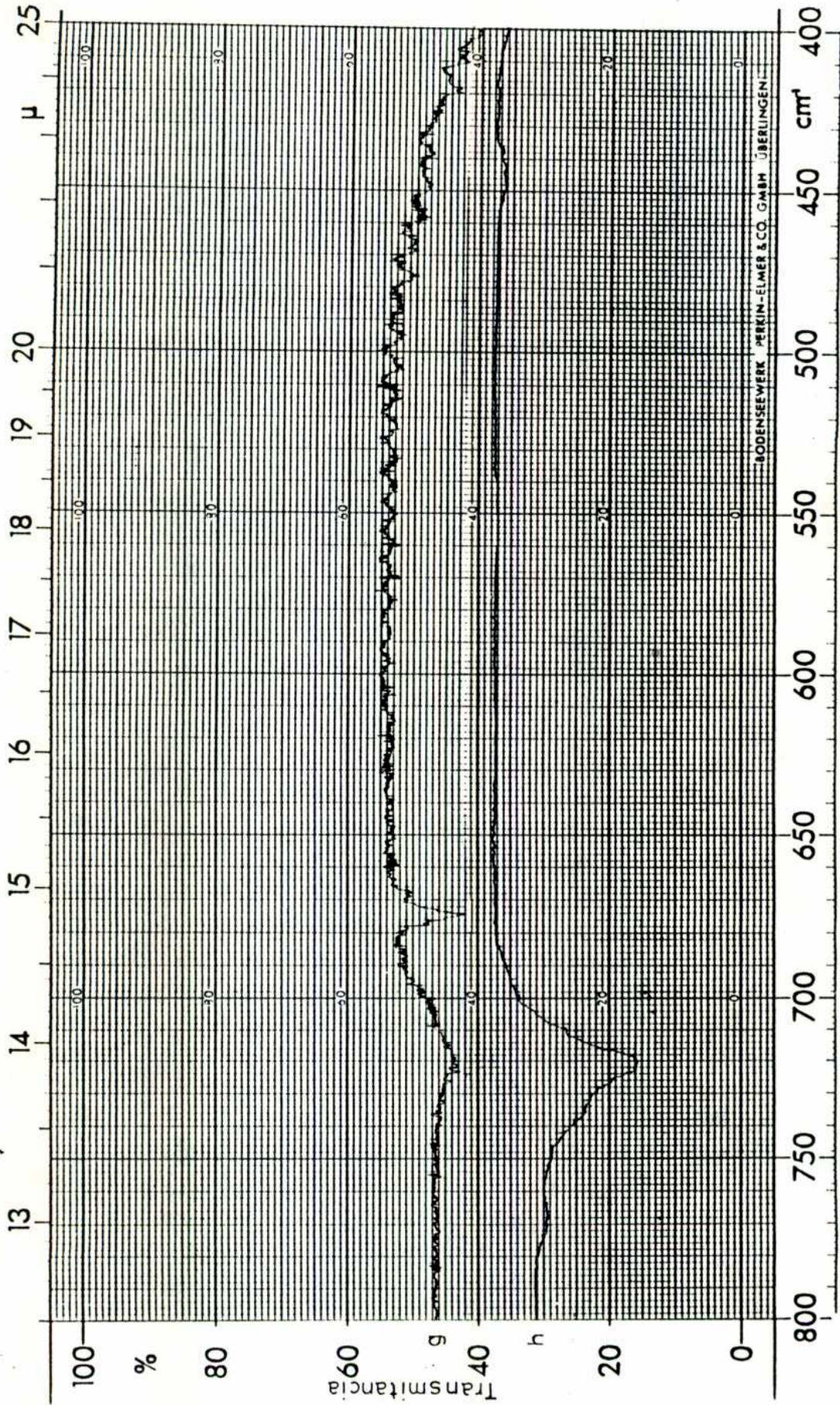


Figura 29. Espectros infrarrojos de la muestra "g" (carbón activo desgasado e impregnado con  $PF_5 + Xe + N_2 + Nujol$ ) y la muestra "h" (blanco), espectro "h" (carbón activo desgasado + Nujol).

### Sección III. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los resultados obtenidos con los adsorbentes estudiados, tales como carbón activado, tamiz molecular y silicagel, todos ellos impregnados con diferentes compuestos fluorinantes, clorinantes u oxigenantes y, con un adsorbato que es un gas noble como el xenón, nos muestran que fueron aceptables en relación a la mayor captación de xenón en estas condiciones.

Este estudio fundamentalmente se centró en tratar de aumentar la capacidad de adsorción de xenón por parte de los adsorbentes convencionales pero, impregnándolos con compuestos activos que, soportados en el adsorbente, pudiesen ayudar al proceso de retención del gas noble. Para ello, se tuvo en cuenta que el xenón puede formar compuestos con los elementos más electronegativos, tales como el flúor (4,000), oxígeno (3,654) y cloro (3,475); estos valores fueron obtenidos a partir de la escala más ampliamente aceptada, en la cual se le asigna al flúor el valor de 4,000 [111]. Asimismo se consideró la electronegatividad de los compuestos impregnantes: AgF (2,703); HF (3,220); SnCl<sub>4</sub> (3,199); PF<sub>5</sub> (3,702) y Pb<sub>2</sub>(PbO<sub>4</sub>) (2,844). La carga parcial sobre el halógeno u oxígeno en estos compuestos es de -0,38 para el AgF; -0,25 para el HF; -0,10 para el SnCl<sub>4</sub>; -0,10 para el PF<sub>5</sub> y -0,27 para el Pb<sub>2</sub>(PbO<sub>4</sub>). Estos valores fueron obtenidos utilizando el concepto de compensación de electronegatividades [112]. Recordemos que cuanto más baja sea la carga parcial negativa de un átomo[\*], implicará que será más volátil, menos estable, más ácido y más oxidante un compuesto dado.

Cuando se inició la búsqueda de compuestos impregnantes adecuados, hubo que tener presente que el carbón, en sí mismo, es un reductor; por ende, un compuesto oxidante muy fuerte en contacto con él, provocaría su inmediata descomposición [inclusive con incendio y/o explosión de la muestra]. Por otro lado, las zeolitas y la silica gel son atacadas por los ácidos y/o los compuestos excesivamente fluorinantes, lo cual provocaría la destrucción total de sus redes cristalinas. De manera que hubo que llegar a considerar todos estos detalles para poder seleccionar los compuestos arriba mencionados. Además, el proceso de impregnación requirió que el compuesto debía llegar al adsorbente en cantidades que no provocaran un envenenamiento o saturación de los sitios activos y, tam-

[\*] no metálico, halógeno u oxígeno en este caso.

bién, se estudió la forma de impregnación, es decir, de qué manera debería formarse la cupla impregnante/adsorbente.

Las experiencias de adsorción de xenón en carbón activado, tamiz molecular 5A y silica gel 40 obedecieron a la isoterma de Freundlich, no sólo porque los puntos experimentales respondieron a la forma linealizada de la misma sino que, además, la forma de la curva q-V [calor de adsorción en función del volumen de xenón adsorbido, a TPN, por gramo de adsorbente] fué netamente logarítmica. El calor de adsorción inicial en carbón activado fué de 8,0 Kcal/mol\*, para un volumen adsorbido de 0,32 cm<sup>3</sup>(TPN)/g; para tamiz molecular 5A fué de 9,2 Kcal/mol, para un volumen adsorbido de 0,13 cm<sup>3</sup>(TPN)/g y, para silicagel 40 fué de 10,2 Kcal/mol, para un volumen adsorbido de 0,032 cm<sup>3</sup>(TPN)/g. Estos valores fueron obtenidos a partir de las isotermas a 25 y 37°C. En estos adsorbentes, el proceso de retención de xenón se produce por adsorción física y, las fuerzas que actúan en este tipo de adsorción, son idénticas a las fuerzas de cohesión intermoleculares —las fuerzas de van der Waals— que se manifiestan en el estado sólido, líquido y gaseoso de la materia.

Cuando el carbón activado fué impregnado con sustancias fluorinantes ó clorinantes, el tamiz molecular con compuestos oxigenantes y fluorinantes y la silica gel con una sustancia fluorinante, el resultado fué diferente. Todos estos casos respondieron parcialmente a la isoterma de Freundlich, ya que en general, los gráficos log-log del volumen de gas xenón adsorbido (a TPN) por gramo de adsorbente en función de la presión de xenón de equilibrio, se componen de dos partes lineales y, la primera parte lineal en algunos casos respondió a la isoterma de Langmuir ó a la isoterma de Temkin ó inclusive, a la isoterma de Freundlich con coeficientes diferentes para la segunda parte lineal. Los calores de adsorción de xenón obtenidos con estos adsorbentes impregnados están dados en la Tabla 29. Podemos observar que, en todos los casos, se superan las 10 Kcal/mol hasta llegar al caso del PF<sub>5</sub>/C de 15 Kcal/mol, para la adsorción de xenón. El calor latente de vaporización del xenón es de 3,023 Kcal/mol; como vemos, los calores de adsorción para los adsorbentes impregnados exceden suficientemente este calor latente como para poder asegurar que, en las primeras etapas del proceso de adsorción [cuando se forma la monocapa], se produce quimisorción.

\*Según Cook[100], q=8,74Kcal/mol a T=-25°C y p=0,02 a 0,04 Torr.

Tabla 29. Calores de adsorción de xenón iniciales para adsorbentes convencionales impregnados.

Adsorbente	Calor inicial de adsorción [Kcal/mol]	Volumen de gas xenón adsorbido [cm <sup>3</sup> , TPN]	Rango de temperatura de las isothermas [°C]
SnCl <sub>4</sub> /C	12,0	0,32	25 - 37
HF+SnCl <sub>4</sub> /C	13,2	0,32	25 - 37
PF <sub>5</sub> /C	15,2	0,32	25 - 37
HF/C	11,4	0,32	25 - 50
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ze	10,4	0,13	25 - 37
HF+Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ze	11,6	0,13	25 - 37
SiF <sub>4</sub> /Sg	12,5	0,032	25 - 37

Por otra parte, la caída del calor de adsorción con el incremento del volumen adsorbido, Figuras 12, 18 y 21, es bastante aguda para el caso de los adsorbentes impregnados; mientras que para los adsorbentes sin impregnantes, la caída es suave a medida que aumenta la cobertura. Una rápida caída del calor es indicativa de heterogeneidad de la superficie, en tanto las interacciones entre los átomos de xenón en estas primeras etapas del proceso de adsorción, pueden considerarse despreciables.

La heterogeneidad superficial como motivo de la caída del calor fué inicialmente expuesta por Constable [113] y Taylor [114], quienes consideraron que especialmente los bordes, esquinas y terminales de los cristales, de los defectos de red y de los poros, podían mostrar una mayor capacidad adsortiva que la superficie libre. Así habría una tendencia para que los sitios más activos se cubran primero, ya sea porque la adsorción se produce más rápidamente sobre ellos o, porque si la capa es móvil y hay un cubrimiento al azar inicialmente, los átomos o moléculas adsorbibles se distribuirán luego en los puntos más activos. De todas formas, a medida que aumenta el cubrimiento, los sitios de menor actividad son los que ahora se cubrirán, con lo cual, el calor de adsorción con-

tinuará disminuyendo más lentamente. Beeck y sus colaboradores [115, 116] demostraron que la heterogeneidad superficial es muy importante en determinados procesos catalíticos. En diversas reacciones, films metálicos, orientados en un plano dado, mostraron una actividad catalítica diferente por unidad de área que aquellos films que no habían sido orientados en ese plano. En adición a esto, algunas veces es posible inhibir una reacción catalítica por el agregado de un "veneno" en cantidades que están muy por debajo de la requerida para cubrir la superficie total; esto sugiere que la actividad catalítica sobre estas superficies está fundamentalmente confinada a unos pocos puntos que se conocen como centros activos. En nuestro caso, los centros activos de los adsorbentes convencionales fueron "reforzados" o bien se crearon otros nuevos, al adicionar sustancias fluorinantes, clorinantes u oxigenantes, de elevada electronegatividad y baja carga electrónica parcial sobre el halógeno u oxígeno. Estas sustancias, al diseminarse por la superficie del adsorbente, provocarían una mayor heterogeneidad a la ya existente en los adsorbentes porosos utilizados.

Otra explicación para adjudicarle la caída del calor de adsorción es la propuesta por Eley [117] y Schwab [118], quienes consideraron la transferencia electrónica como la base de formación de un enlace superficial. La unión de un gas al adsorbente se puede producir con cesión de electrones al sólido por las moléculas de gas que se adsorben, o bien con la salida de electrones del propio sólido y, a medida que el proceso continúa, cada vez existe mayor oposición por parte del sólido a ganar o perder más electrones. Esta explicación es más apropiada para adsorbentes que son sustancias conductoras o semiconductoras. Sin embargo, esta teoría de que la caída del calor de adsorción puede surgir a partir del uso de diferentes niveles electrónicos, es más viable en ciertas quimisorciones sobre óxidos, en los cuales existen un número limitado de orbitales que se originarían a partir de una pequeña cantidad de defectos o impurezas asociadas con un sólido no estequiométrico. Una vez completado el número limitado de vacantes en esa banda superficial aislada por el llenado de la misma con electrones provenientes del adsorbato, por ejemplo, entonces el sólido disminuiría bruscamente su capacidad de adsorción química.

En el caso de los adsorbentes carbonados, tenemos una estruc-

tura de banda electrónica característica de los semiconductores del tipo-p; en ellos los portadores de corriente son los agujeros (+). Los cambios que se produzcan en la composición química de estas sustancias carbonadas, como por ejemplo, la introducción de heteroátomos, influyen en su conductividad eléctrica y las propiedades fisicoquímicas de la superficie de los mismos. Así, la introducción en la red cristalina del soporte de sustancias del tipo ácido de Lewis, es decir, como aceptoras de electrones, tales como  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SiF}_4$  ó  $\text{PF}_5$ , en las cuales los orbitales  $d$  del Sn, Si ó P son fácilmente disponibles, podrían actuar como centros activos altamente electronegativos que favorezcan la retención de xenón. En el caso del  $\text{AgF}$ ,  $\text{HF}$  ó  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , actuarían simplemente como agentes fluorinantes u oxidantes de la superficie del carbón activo o la zeolita. Pero, en el caso del  $\text{PF}_5$ , donde se obtuvo el mayor calor inicial de adsorción [15,2 Kcal/mol], necesita de un análisis más detallado.

Los espectros infrarrojos logrados con carbón activo impregnado con  $\text{PF}_5$  y al cual se le hizo adsorber xenón y nitrógeno, muestran un pico a los  $670 - 674 \text{ cm}^{-1}$ . Haciendo un tratamiento mecánico-cuántico de las vibraciones y, utilizando el concepto de oscilador armónico simple, se llega a que el número de onda se puede expresar como

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1+m_2)}{m_1 \cdot m_2}} \quad (3.1)$$

donde  $\sigma$  = número de onda del pico de adsorción [ $\text{cm}^{-1}$ ]

$c$  = velocidad de la luz [cm/seg]

$k$  = constante de fuerza del enlace [dinas/cm]

$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$  = masa reducida [g]

$m_1, m_2$  = masa de los átomos enlazados [g]

tomando una constante de fuerza aproximada de  $3 \cdot 10^5$  dinas/cm e, insertando en  $m_1$  y  $m_2$  los posibles átomos enlazados (Xe, N, P, F, C), vemos cuál combinación se acerca más al número de onda obtenido en los espectros. El resultado es que los átomos que podrían estar enlazados serían el xenón y el carbón, puesto que el valor del número de onda obtenido es de  $678 \text{ cm}^{-1}$ , muy cercano a los valores dados en los espectros de  $670 - 674 \text{ cm}^{-1}$ . Probablemente, el  $\text{PF}_5$  ac-

tuaría como catalizador de la reacción



donde \* es un sitio activo del carbón impregnado con  $\text{PF}_5$ . Así, esto podría ser una adsorción con transferencia de carga y representaría una quimisorción reductiva [1], donde el sólido gana un electrón.

Hay algunas indicaciones que los enlaces xenón-carbón son lo suficientemente fuertes como para que los compuestos de xenón orgánicos sean detectables bajo condiciones normales. Si, por ejemplo,  $\text{CH}_3-^{131}\text{I}$  está decayendo en un espectrómetro de masas, el ion resultante  $\text{CH}_3-^{131}\text{Xe}^+$  permanece intacto en un 70% de los casos debido, según Carlson y White [119] a la inherente mayor estabilidad de este nuevo ion. Experimentos radiactivos similares con compuestos de yodo aromáticos indican que habría aún mayor estabilidad de los compuestos de xenón aromáticos [120,121,122]. También se conoce el compuesto  $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ , que fué descrito como un material ceroso, incoloro y que se descompone con una vida media de 30 min. a temperatura ambiente.

Dado que no se obtuvieron otros picos en los espectros analizados, no pudo obtenerse más información acerca del compuesto involucrado en el proceso de adsorción.

Las pruebas de adsorción de nitrógeno sobre carbón activo fluorinado con HF anhidro, demostraron que el carbón así tratado disminuye su capacidad de adsorción de nitrógeno, dada la reducida afinidad química existente entre el nitrógeno y el flúor. Por consiguiente, este adsorbente [HF/C] reacciona como si hubiese sufrido un envenenamiento previo; contrariamente a esto, las pruebas de adsorción de xenón hechas sobre este mismo adsorbente, mostraron que, a  $25^\circ\text{C}$  y a bajas presiones, hay un ligero aumento en su capacidad de adsorción y, a  $50^\circ\text{C}$  en todo el rango de presiones donde se trabajó (0-30 Torr), el carbón impregnado con HF incrementó su capacidad de adsorción de xenón, en relación al carbón activo sin impregnar. Esto demuestra que el adsorbente HF/C posee especificidad química en relación a la adsorción de xenón.

Por último, las pruebas de adsorción de xenón realizadas en equilibrio "dinámico", con  $\text{N}_2$  como gas carrier, también demostraron que el carbón activo impregnado con diferentes compuestos fluo

rinantes ó clorinantes poseen una mayor capacidad de retención que el mismo carbón activo sin impregnar. Aquí también, el pentafluoruro de fósforo resultó ser el impregnante más eficiente para el carbón activo, en las condiciones en que se trabajó, con un incremento en su rendimiento de retención del 44%.



#### Sección IV. CONCLUSIONES

Estos años de investigación trajeron aparejado el poder disponer ahora de más información acerca del proceso de adsorción de los gases nobles —específicamente del xenón— en adsorbentes convencionales previamente "activados", por impregnación con compuestos químicos altamente electronegativos, para poder retener este gas noble con mayor rendimiento.

Las conclusiones más importantes que pueden obtenerse de este estudio serían las siguientes:

1) El carbón activado para cromatografía gaseosa [Merck], el tamiz molecular 5A [Union Carbide] y la sílica gel 40 [Merck], mostraron que, por simple desgasamiento a 300 - 350°C en vacío, adsorben xenón por el proceso de fisisorción y, todos ellos responden a la isoterma de adsorción de Freundlich. Los mismos adsorbentes anteriores, pero desgasados e impregnados con AgF, HF, SnCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>+HF, PF<sub>5</sub> [para carbón activo]; HF, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+HF [para tamiz molecular] y SiF<sub>4</sub> [para sílica gel], mostraron que la adsorción de xenón aumenta significativamente en relación a los mismos adsorbentes sin impregnar. Este aumento es más notorio a medida que aumenta la electronegatividad de los compuestos impregnantes. La obediencia a la isoterma de Freundlich se verifica parcialmente [los gráficos log-log de V-p poseen dos partes lineales].

2) De todos los compuestos impregnantes utilizados, el PF<sub>5</sub> es el que posee mayor electronegatividad, menor carga electrónica parcial sobre el flúor y, además, posee una gran capacidad para formar compuestos de adición, pues es una molécula fuertemente aceptora de electrones. Así, el PF<sub>5</sub>, impregnado en carbón activo muestra una captación de xenón considerable en relación al carbón activo sin impregnar. Por ejemplo, en las experiencias "estáticas", a 25°C y 1 Torr de presión de xenón, el aumento fué del 38% y, en las experiencias "dinámicas", realizadas con un flujo de nitrógeno de 50 cm<sup>3</sup>/min, un tiempo de pasaje de 30 min, una depresión en línea de 10 cm de Hg, en una columna de adsorbente de 8 cm de largo por 0,8 cm de diámetro interno y a 25°C, el incremento en la capacidad de adsorción de xenón fué del 44%.

3) Los adsorbentes aludidos, impregnados con compuestos fluorados, muestran especificidad química en relación a la adsorción de xenón y, de haberse realizado pruebas con radón, esta especificidad sería aún más marcada, debido a que este gas es más fácilmente polarizable que el xenón y más proclive a formar compuestos químicos con el flúor [123], fluoruros de halógeno [124] y fluoruros complejos [88,89,91,125].

4) Estos adsorbentes impregnados prácticamente no tendrían ninguna influencia sobre el criptón, trabajando a temperatura ambiente, dado que este gas noble es resistente a entrar en algún tipo de quimisorción. La química del criptón se reduce al  $KrF_2$  y sus derivados pero, el  $KrF_2$  es termodinámicamente inestable y, todas las síntesis, han utilizado mezclas de Kr y  $F_2$  bajo fuertes condiciones energéticas y bajas temperaturas [25,26,27,28,29].

5) Del análisis de los gráficos de q-V, para los adsorbentes impregnados, observamos una brusca caída del calor de adsorción a medida que se incrementa el volumen adsorbido de xenón, para luego, caer lentamente y, en general, en forma logarítmica y asintótica al calor latente de vaporización del xenón. Por otra parte, las isotermas realizadas a temperaturas superiores a  $25^{\circ}C$ , muestran una mayor adsorción de xenón en relación a esa temperatura del mismo adsorbente sin impregnar. Sumando estos resultados a la especificidad del adsorbente impregnado frente al xenón, podemos inferir que, a la monocapa de xenón quimisorbido en las primeras etapas del proceso de adsorción, se le suma las capas múltiples de xenón adsorbido físicamente cuando aumenta la cobertura. Esto se adaptaría al modelo que sostiene que pueden formarse dos tipos diferentes de capas adsorbidas [126,127].

6) De todo el estudio realizado surge que el carbón activado e impregnado con  $PF_5$ , es un adsorbente adecuado para la retención y separación del xenón radiactivo proveniente de una corriente de gases de fisión. Desde ya que, la corriente de gases debe ser primariamente deshidratada, pues de lo contrario, el agua no sólo ocuparía sitios activos del adsorbente, sino que además, anularía la acción catalizadora del impregnante por reacción inmediata con él.

## Sección V. USOS Y APLICACIONES

Cuando se irradian con neutrones térmicos plaquetas de aluminio-uranio [enriquecido al 90% en U-235] y, posteriormente, se procesan las mismas disolviéndolas en una solución alcalina, se liberan diversos radionucleídos gaseosos entre los que se encuentran isótopos del xenón, criptón y tritio. Puesto que el rendimiento de fisión en la cadena 133 es uno de los más altos (6,74%), la actividad generada de Xe-133 es elevada y, consecuentemente, la misma puede aprovecharse mediante la recuperación de este radioisótopo.

Además del uso industrial que tiene el Xe-133 como trazador de gases en la determinación de fugas y caudales por ejemplo, la aplicación más importante se da en el campo de la medicina nuclear, ya que se utiliza para la evaluación del flujo sanguíneo en diversos órganos y tejidos y para el estudio de diversas patologías pulmonares; en el primer tipo de estudios se utilizan soluciones isotónicas de xenón y, en el segundo tipo, se recurre a la marcación con este radioisótopo del aire inhalado por el paciente. Las ventajas del Xe-133 en el campo de la medicina se fundamentan en que el mismo no reacciona químicamente con los tejidos corporales y que posee un período biológico medio del orden de minutos, lo cual, unido a la baja energía de sus radiaciones, hace que la dosis recibida por el paciente sea mínima; además, se reducen las necesidades de blindaje en las zonas de trabajo y almacenamiento.

En el Centro Atómico de Ezeiza se cuenta con una planta de procesamiento de productos de fisión, en la cual se recuperan el Mo-99 y el I-131 y, sería conveniente también aprovechar el Xe-133 que se libera en el momento de la disolución de las plaquetas de Al-U. Esto además, eliminaría uno de los eventuales contaminantes difícil de controlar por su estado gaseoso y su consecuente difusión a través de algunos conductos (plásticos) que componen el circuito de procesamiento de la disolución inicial.

Entre los métodos ya existentes en otras plantas nucleares extranjeras para recuperar y purificar el Xe-133, ya descritos en el punto 1.4, se basan en la adsorción física del gas en un adsorbente a bajas temperaturas, combinando el proceso con sucesivas trampas y una purificación final por cromatografía gaseosa para eliminar el resto de impurezas. El método desarrollado en esta Tesis propone

que el mismo adsorbente sea el encargado de efectuar una adsorción química selectiva para xenón. Para ello, se utilizará el carbón activado e impregnado con pentafluoruro de fósforo, dado que con este adsorbente se obtuvieron los mayores rendimientos de adsorción de xenón.

### 5.1 Estudios previos a la aplicación del nuevo método

Consistieron en determinar la actividad y masa de los radionucléidos gaseosos estimada para las condiciones particulares de irradiación en el reactor RA-3 y, por otra parte, tener presente los detalles operativos que llevan a la eliminación de gases en la planta de productos de fisión.

#### 5.1.1 Utilización del código "Origen"

A fin de poder conocer cualitativamente y, en forma aproximada cuantitativamente, los radioisótopos generados al irradiar mediante un flujo de neutrones térmicos una placa de Al-U, en el reactor RA-3 de Ezeiza, se empleó el código computacional "Origen"(128); este código resuelve ecuaciones de crecimiento y decaimiento radiactivo para un gran número de isótopos. Entre los datos de entrada que se le dió a este código figuran:

- a) Flujo térmico promedio =  $2,94 \cdot 10^{13}$  n/cm.s
- b) Masa de uranio por placa = 1 g (enriquecido al 90% en  $^{235}\text{U}$ )
- c) Tiempo de irradiación = 5 días
- d) Tiempos de decaimiento = 9 horas a 10 años

De los resultados obtenidos, se seleccionaron los radioisótopos gaseosos cuyo período de semidesintegración era del orden de las horas ó mayor. El tiempo de decaimiento que se consideró fué de 18 horas, dado que, ese es aproximadamente el lapso de tiempo que transcurre desde que se saca la muestra del núcleo del reactor, al momento de su procesamiento en el disolutor. En la Tabla 30 están dados una parte de los valores que se obtuvieron del procesamiento del código "Origen".

Como vemos, la masa y actividad radioisotópica del Xe-133 son las más importantes, con  $1,17 \cdot 10^{-4}$  g y casi 22 Ci por placa de Al-U.

Tabla 30. Resultados parciales de la aplicación del código "Origer" a una muestra de uranio enriquecido al 90% [1g], con un flujo térmico de  $2,94 \cdot 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>.s, para un tiempo de irradiación de 5 días y un tiempo de decaimiento de 18h.

Radioisótopo	masa (g)	actividad (Ci)	$t_{1/2}$
Xe-129m	$5,03 \cdot 10^{-15}$	$5,73 \cdot 10^{-10}$	8,89d
Xe-131m	$1,29 \cdot 10^{-7}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	11,9 d
Xe-133m	$1,94 \cdot 10^{-6}$	$8,70 \cdot 10^{-1}$	2,19d
Xe-133	$1,17 \cdot 10^{-4}$	21,8	5,25d
Xe-135	$6,20 \cdot 10^{-6}$	15,8	9,10h
Kr-85m	$7,47 \cdot 10^{-8}$	$6,15 \cdot 10^{-1}$	4,48h
Kr-85	$6,15 \cdot 10^{-6}$	$2,42 \cdot 10^{-3}$	10,76a
H-3	$6,86 \cdot 10^{-9}$	$6,65 \cdot 10^{-5}$	12,3 a

En orden de importancia, por la actividad que se obtiene, le sigue el Xe-135, con casi 16 Ci, pero su período de semidesintegración es de sólo 9,10 horas y su masa, aproximadamente, dos órdenes de magnitud menor que la del Xe-133. Los otros isótopos del xenón, el xenón-129m y el xenón-131m decaen a los isótopos estables del xenón natural y el xenón-133m decae a Xe-133, que es el radioisótopo que nos interesa. Con respecto a los isótopos del criptón, el más importante por su  $t_{1/2}$  elevado es el Kr-85 (10,76 años), pero su actividad es baja y no sería retenido por el PF<sub>5</sub>/C en cantidades significativas dado que este adsorbente trabaja a temperatura ambiente y es preferentemente selectivo para xenón y, por último, el tritio, con su alto  $t_{1/2}$  (12,3 años) no contribuye prácticamente ni en masa ni en actividad y tampoco es adsorbido en carbón activo ni aún a la temperatura del nitrógeno líquido.

#### 5.1.2 Detalles de la eliminación de gases de fisión

Durante el proceso de disolución de la/s placa/s en el disolutor, se barren los gases generados con una corriente de nitrógeno hasta completar la etapa de disolución. Esto lleva generalmente de 1,5 a 2 horas y, el flujo de nitrógeno que se utiliza es de, aproximadamente, 350 cm<sup>3</sup>/min. En tanto, se mantiene en línea una

depresión de unos 10 cm de Hg. A partir de estos datos, los resultados obtenidos de la adsorción de xenón en  $PF_5/C$  en las experiencias "estáticas" y las "dinámicas" que se obtuvieron en escala de laboratorio, se tomaron como base para la extrapolación del proceso a la celda de procesamiento de los gases de fisión.

Hasta el momento, todos los gases provenientes de la fisión del uranio, el vapor de agua y el nitrógeno se acumulan en tanques evacuados para su decaimiento. Posteriormente, se hacen pasar por columnas de carbón activado antes de su liberación a la atmósfera.

El método que aquí se desarrolla permitiría, en el futuro, aprovechar el Xe-133 a través de su retención en carbón activado e impregnado con  $PF_5$ , dejando los gases de fisión libres de este radioisótopo. Luego de su purificación, la cual estará dada de acuerdo con los eventuales contaminantes que posea por las condiciones operativas de la planta de procesamiento, el producto quedaría en condiciones para su envasamiento en ampollas de vidrio ó cilindros de gas.

## 5.2 Breve introducción a la cromatografía de gases

A los fines de poder extrapolar los resultados obtenidos en el laboratorio a una escala mayor, fué necesario asimismo tener en cuenta algunos conceptos teóricos relacionados con la cromatografía de gases. Las separaciones cromatográficas varían de acuerdo a que la isoterma de adsorción sea lineal o no lineal y, además, según el proceso de adsorción sea "ideal" (termodinámicamente reversible) ó "no ideal" en caso contrario. En nuestro caso, la isoterma de adsorción de xenón en carbón activo impregnado con  $PF_5$ , puede considerarse lineal a muy bajas presiones de xenón, sumándose a esto el hecho que el proceso es reversible dado que se está trabajando con un gas noble y, las uniones al adsorbente no son demasiado fuertes como ya vimos. Consecuentemente, nos ubicaremos en el caso más simple: la cromatografía lineal-ideal para un solo adsorbato (dado que el xenón es el único gas que se adsorbe químicamente a bajas presiones en el adsorbente de referencia). Este caso fué desarrollado por Keulemans [129] y, una breve descripción del mismo podrá encontrarse en referencia [130].

En cromatografía ideal, un análisis frontal resulta de la ex

tensión gradual de una banda de adsorbato a concentración constante a medida que va descendiendo por la columna, considerando constantes la temperatura de la columna y la presión parcial del adsorbato en el gas que ingresa a la columna. Por igualación del adsorbato total introducido en la columna con la cantidad presente en la fase gaseosa más la que está en la fase adsorbida en una banda de longitud  $l_a$  en la columna, se llega a la siguiente ecuación:

$$l_a = \frac{q \cdot L}{P_T} \cdot \frac{1}{C \cdot G + (V \cdot A / p_a)} \cdot t \quad (5.1)$$

donde:  $l_a$  = longitud de la banda de adsorbato en la columna [cm]

$q$  = flujo gaseoso a TPN [ $\text{cm}^3/\text{min}$ ]

$L$  = longitud de la columna de adsorbente [cm]

$P_T$  = presión gaseosa total (en mm de Hg)

$C = \frac{273^\circ\text{K}}{T(^{\circ}\text{K}) \cdot 760 \text{ mm de Hg}}$  ; factor de conversión para condiciones normales;  $T$  es la temperatura de la columna.

$G$  = espacio muerto total de la columna [ $\text{cm}^3$ ]

$V$  = volumen adsorbido, a TPN, por gramo de adsorbente [ $\text{cm}^3$ ]

$A$  = masa total del adsorbente [g]

$p_a$  = presión parcial del adsorbato [mm de Hg]

$t$  = tiempo total de pasaje de la corriente gaseosa [min]

Usualmente,  $C \cdot G \ll V \cdot A / p_a$  y, trabajando a temperatura ambiente, mayor será la inequidad; por ende, puede desprejiciarse  $C \cdot G$  en la ecuación (5.1), pudiendo reescribirse como

$$l_a = \frac{q \cdot p_a \cdot t / P_T}{V \cdot A / L} = \frac{q \cdot p_a \cdot t \cdot L}{P_T \cdot V \cdot A} \quad (5.2)$$

Además, hay que considerar otros factores como ser:

a) Velocidad del gas carrier: algunos estudios han reportado que la velocidad del gas carrier afecta los coeficientes de adsorción de los gases nobles [131] pero, los resultados son contradictorios y, hasta el momento, no hay una opinión única al respecto. De todas formas, velocidades de 1 a 5 cm/s pueden considerarse adecua-

das en muchos casos.

b) Diámetro y longitud de columna: la eficiencia de la columna es empeorada con diámetros grandes; de aquí que, generalmente, se utilizan diámetros de 1-2 cm. El incrementar la longitud de la columna usualmente mejorará las separaciones, pues los tiempos de retención son proporcionales a L y, consecuentemente, aumentarán los tiempos de elución. En la práctica, hay que llegar a una solución intermedia entre estos dos parámetros.

En base a todos estos conceptos, le daremos valores a los diferentes factores de la ecuación (5.2):

$$q = 321 \text{ cm}^3/\text{min a TPN}$$

$$p_a = \frac{m R T}{M V_T} = \frac{1,17 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot 0,082 \text{ l atm}^\circ \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298^\circ \text{K} \cdot 760 \text{ mm}}{131,3 \text{ g/mol} \cdot 38,52 \text{ l}} \quad (\text{de Hg atm}^{-1})$$

donde m es la masa de xenón obtenida, según el código "Origen", por fisión de 1g de uranio enriquecido al 90% en U-235, con un flujo térmico de  $2,94 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ , para un tiempo de irradiación de 5 días y un tiempo de decaimiento de 18 horas; T es la temperatura de la columna; M el peso atómico del xenón y  $V_T$  es el volumen total de nitrógeno que se utiliza como gas carrier. Así,  $p_a = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mm Hg}$

$$t = 120 \text{ min}$$

$$L = 82 \text{ cm}$$

$$P_T = 660 \text{ mm de Hg}$$

$$V = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$$

este valor de V fué obtenido extrapolando linealmente, por la ley de Henry, el valor del xenón adsorbido, a  $25^\circ \text{C}$ , por el adsorbente  $\text{PF}_5/\text{C}$  a bajas presiones (0,2 mm de Hg) al valor de la adsorción que tendría a  $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mm de Hg}$ .

$$A = 100 \text{ g}$$

finalmente, el resultado sería:

$$l_a = \frac{321 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \cdot 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mm Hg} \cdot 120 \text{ min} \cdot 82 \text{ cm}}{660 \text{ mm Hg} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \cdot 100 \text{ g}} = 21 \text{ cm}$$

Consecuentemente, la longitud de la banda de xenón, bajo las condiciones estimadas sería, al cabo de 2 horas, de 21 cm, lo que representa un 26% de la longitud total de la columna. Con esto, nos estamos dando un margen de seguridad en los valores estimados y,



también, por las eventuales variaciones en la presión parcial del xenón que ingresa a la columna.

### 5.3 Equipo sugerido y condiciones indicativas de operación

Un esquema del equipo que podría aplicarse a la celda de procesamiento de gases de fisión se muestra en la Figura 30. El mismo cuenta con un desecante regenerable para retener el vapor de agua; el material deshidratante puede ser, por ejemplo, perclorato de magnesio,  $Mg(ClO_4)_2$ , dado que la presión parcial de agua en equilibrio con él, a temperatura ambiente, es de  $5 \cdot 10^{-4}$  mm de Hg y, puede ser fácilmente regenerado por calentamiento a  $220^\circ C$  y en vacío. Otro agente deshidratante muy bueno es el tamiz molecular del tipo 3A, que puede eliminar al vapor de agua de una corriente gaseosa hasta llegar a 1 ppm y, cuya regeneración puede efectuarse a  $250^\circ C$  y con una corriente de gas de purga de varias horas [132].

Eliminado el vapor de agua, la corriente gaseosa ingresa al carbón activado previamente desgasado [1 hora a temperatura ambiente más 8 horas a  $350^\circ C$  y a un vacío final de línea de por lo menos  $10^{-4}$  mm de Hg] e impregnado con  $PF_5$  al 1,0 - 1,3% P/P [el procedimiento de impregnación fué expuesto en el punto 2.1.2.1.4, con la diferencia que, en este caso se partirá directamente del  $PF_5$  contenido en un cilindro de gas]. En la columna quedaría retenido el xenón radiactivo y algo de nitrógeno y, los demás elementos, son conducidos a un reservorio evacuado para su decaimiento. El xenón puede luego extraerse de la columna de carbón por calentamiento a  $100^\circ C$  durante aproximadamente 30 min [en vacío] y condensándolo directamente en un recipiente colector a la temperatura del nitrógeno líquido, o bien por calentamiento del carbón a  $50 - 60^\circ C$ , elución con nitrógeno y condensación posterior. El nitrógeno se separa del xenón directamente haciendo vacío en el recipiente que contiene el xenón solidificado [el punto de ebullición normal del xenón es  $-108,13^\circ C$ ].

Finalmente, y a modo de síntesis, las condiciones de operación indicativas y las dimensiones de la columna adsorbente serían:

- a) Temperatura de la columna: aproximadamente  $25^\circ C$
- b) Flujo del gas carrier [nitrógeno]:  $350 \text{ cm}^3/\text{min}$

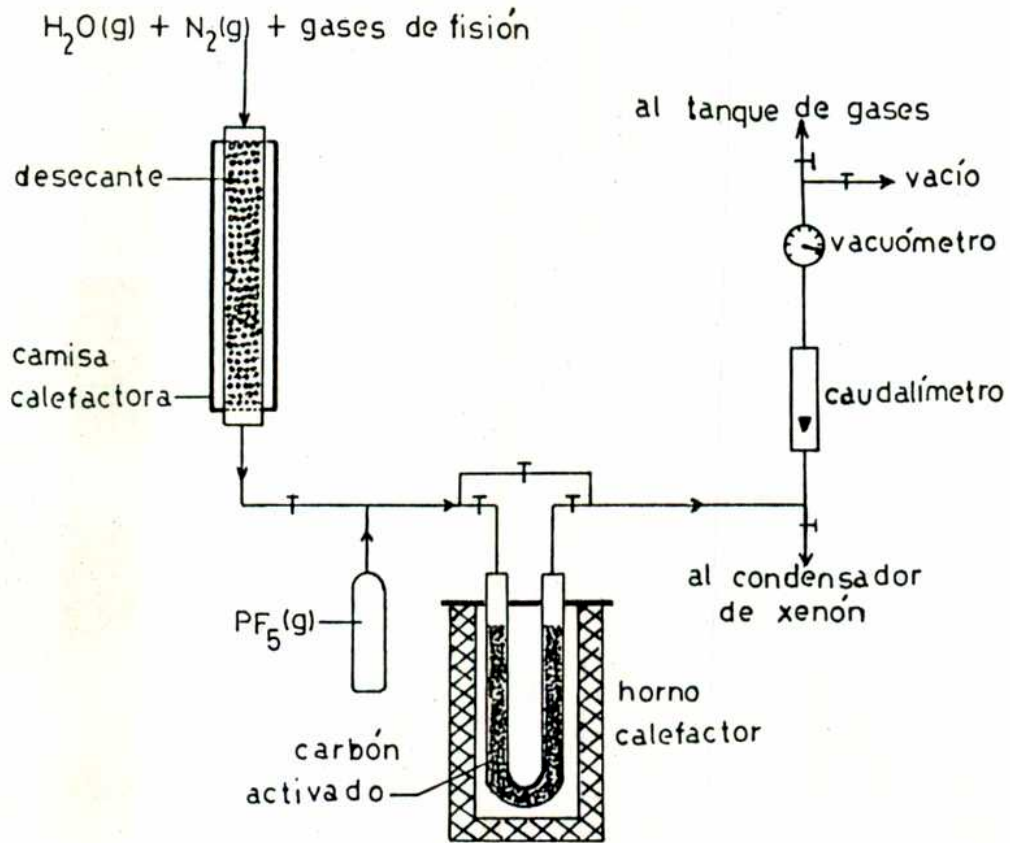


Figura 30. Diagrama esquemático del equipo sugerido para la recuperación del Xe-133 de una corriente de gases de fisión.

- c) Tiempo de pasaje del flujo de gas por la columna: 120 min
- d) Depresión en línea: 10 cm de Hg
- e) Velocidad del gas carrier: 1,7 cm/s
- f) Masa de carbón activado: 100 g
- g) Dimensiones del relleno adsorbente de la columna: longitud = 82 cm; diámetro = 2 cm.

#### 5.4 Conclusiones finales

Este método podría redundar en una importante disminución de costos, seguridad del proceso, rapidez y sencillez operativa, con las siguientes ventajas adicionales:

1) La masa de carbón activado necesaria para el relleno de la columna es pequeña y, consecuentemente, comprometería poco espacio dentro de la celda de producción.

2) La formación de un compuesto químico inestable de xenón sobre la superficie del carbón activado e impregnado con  $PF_5$  hace que, al proceso común de fisisorción se le sume el xenón quimisorbido.

3) No se necesita la utilización de un cromatógrafo de gases, pues por un lado la adsorción es selectiva y, por el otro, se fijan las condiciones de operación para un dado diámetro y longitud de columna: temperatura, tiempo de pasaje, flujo del gas carrier y depresión en línea.

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Roberto O. Marqués por su valioso aporte al desarrollo de este trabajo de Tesis quien, con su crítica atinada y su profesionalidad responsable, supo guiarme en el duro terreno de la investigación científica.

Al Dr. Fernández Prini y a la Dra. Rosa Croveto, de la Gerencia de Investigación y Desarrollo de la CNEA (Sede Central), quienes suministraron el xenón de alta pureza para las pruebas iniciales.

Al Lic. Juan C. Furnari, de la Gerencia de Aplicaciones de la CNEA (CAE), quien suministró el carbón activado con el que se hicieron los ensayos experimentales.

Al Lic. Alejandro Grande, de la Gerencia de Investigación y Desarrollo de la CNEA (Sede Central), quien consiguió el tamiz molecular 5A para las experiencias con este adsorbente.

Al personal del Taller de vidrio de la Gerencia de Procesos Químicos de la CNEA (CAC), quienes hicieron el primer equipo experimental para las experiencias "estáticas".

A las personas del Proyecto Mo-99 de Fisión, Departamento de Producción y Aplicación de Radioisótopos de la CNEA (CAE), que colaboraron de una u otra forma en proporcionar determinados elementos para el trabajo experimental.

Al Sr. Santiago Scinardo de Apoyo Técnico del Proyecto Mo-99 de Fisión (CAE), por haber realizado determinadas piezas para los equipos experimentales.

Al Sr. Claudio Nowell de la Secretaría del Proyecto Mo-99 de Fisión (CAE), por su colaboración en tareas administrativas.

Al Lic. Guillermo Casale, del Proyecto Ciclotrón (CAE), por la realización de los espectros de emisión de llama y absorción atómica.

Al personal del reactor del Centro Atómico de Bariloche, por

la irradiación de las muestras de xenón.

A la Lic. María del Carmen Rotta, de la División Controles de la Gerencia de Fabricaciones de la CNEA [CAE], por su colaboración en la medición de las muestras de Xe-133 en multicanal.

A la Dra. M. L. P. de Troparevsky, al Lic. Oscar Pozzi y al Lic. Eduardo Meliá, de la Sección Moléculas Marcadas de la Dirección de Investigación y Desarrollo de la CNEA [Sede Central], por la realización de los espectros infrarrojos [4000-650  $\text{cm}^{-1}$ ] en los "mull" de carbón.

Al Dr. Eduardo Quel y a la Dra. Verónica Slesak del Departamento del CEILAP [CITEFA], por la realización de los espectros infrarrojos [4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ] en los "mull" de carbón.

Al Lic. Enrique Burgos y a la Lic. Alicia Frigerio del Grupo de Física de la CNEA [Sede Central], por su crítica de los espectros infrarrojos.

A la Lic. María Elisa del Departamento de Fuentes Intensas de la CNEA [CAE], por facilitar las placas de KBr y demás elementos para la realización de los espectros infrarrojos [4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ].

Al Ing. Pardo de la Gerencia de Protección Radiológica de la CNEA [CAE], por el pasaje por computadora del código "Origen".

A la AATN por haberme brindado la posibilidad de exponer en los Congresos realizados por la misma, parte del trabajo experimental desarrollado en esta Tesis.

Al Dr. L. Stein, de la División Química del Laboratory National Argonne [USA], por la información suministrada del compuesto  $\text{O}_2\text{SbF}_6$  que reacciona químicamente con xenón y radón a temperatura ambiente.

Al Director Richard E. Stanley de la Environmental Protection Agency [USA], por enviar una copia de la CONF-730915 [1973], relacionada con las propiedades fisicoquímicas de los gases nobles.

Al Dr. John H. Holloway del Departamento de Química de la Uni-

versidad de Leicester (Inglaterra), por enviar una copia de su trabajo relacionado con los Fluoruros de Kr, Xe y Rn.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica de mi País, por haberme brindado la posibilidad de desarrollar esta Tesis mediante el espacio y los medios necesarios para ello.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Burwell R.L., "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units" -Appendix II, Part II-, Advances in Catalysis, 26, 351 [1977].
2. Stern et al., J. Vac. Sci. and Tech., 2, 165 [1965].
3. Dubinin M. M., Izv. Akad. nauk SSSR, otd. khim. nauk, 750 [1961].
4. Lewis W. K. and Metzner A. B., Ind. Eng. Chem., 46, 849 [1954].
5. Dubinin M. and Chmutov K., Physico-khimicheskie osnovy protivogazovovo dela, Voi. Acad. Khim. Zashch., Moscow [1939].
6. Pauling L., Science, 134, 15 [1961].
7. Holmes and Anderson, Ind. Eng. Chem., 17, 280 [1925].
8. Roth A., Vacuum Technology, p. 182 [1978].
9. Emmett P. H., "Catalysis I", Reinhold Publishing Corporation, New York [1955].
10. Una excelente narración del descubrimiento de los gases nobles y las primeras controversias en relación con el descubrimiento del argón está dada por Travers M. W. en su Life of Sir William Ramsay, Edward Arnold, London [1956].
11. Moissan H., Bull. Soc. Chim., 13, 973 [1895].
12. Odde G., Gazz. chim. ital., 63, 380 [1933].
13. Lewis G. N., J. Am. Chem. Soc., 38, 762 [1916]; Kossel W., An. Phys. [Leipzig], 49, 229 [1916].
14. Ruff O. and Menzel W., Z. anorg. Chem., 213, 206 [1933].
15. von Antropoff A., Weil K. and Fraüenhof H., Naturwissenschaften, 20, 688 [1932]; von Antropoff A., Fraüenhof H. and Kruger K. H., Naturwissenschaften, 21, 315 [1933].
16. Pauling L., J. Am. Chem. Soc., 55, 1895 [1933].
17. Yost D. M. and Kaye A. L., J. Am. Chem. Soc., 55, 3890 [1933].
18. Streng L. V. and Streng A. G., Inorg. Chem., 4, 1370 [1965]; Holloway J. H., J. Chem. Educ., 43, 202 [1966].
19. Pimentel G. C., J. Chem. Phys., 19, 446 [1951].

20. Bartlett N. and Lohmann D. H., Proc. Chem. Soc., 115 [1962].
21. Bartlett N., Proc. Chem. Soc., 218 [1962].
22. Bartlett N. and Jha N. K., in "Noble Gas Compounds" (H. H. Hyman, ed.), University of Chicago Press, Chicago and London, p. 23 [1963].
23. Claassen H. H., Selig H. and Malm J. G., J. Am. Chem. Soc., 84, 3593 [1962].
24. Hoppe R., Dähne W., Mattauch H. and Rödder K.M., Angew. Chem., 74, 903 [1962].
25. Grosse A. V., Kirshenbaum A. D., Streng A. G. and Streng L. V., Science, 139, 1047 [1963].
26. Turner J. J. and Pimentel G. C., Science, 140, 974 [1963].
27. MacKenzie D. R., Science, 141, 1171 [1963].
28. MacKenzie O. R. and Fajer I., Inorg. Chem., 5, 699 [1966].
29. Schreiner F., Malm J. G. and Hindman J. C., J. Am. Chem. Soc., 87, 25 [1965].
30. Falconer W. E. and Morton J. R., Proc. Chem. Soc., 95 [1963].
31. Morton J. R. and Falconer W. E., J. Chem. Phys., 39, 427 [1963].
32. Legasov V. A., Prusakov V. N. and Chaivanov B. B., Russ. J. Phys. Ch., 42, 610 [1968].
33. Chernick C. L., Claassen H. H. et al., Science, 138, 3537 [1962].
34. Weeks J. L., Chernick C. L. and Matheson M. S., J. Am. Chem. Soc., 84, 4612 [1962].
35. Hoppe R., Mattauch H., Rödder K. M. and Dähne W., Z. anorg. Chem., 324, 214 [1963].
36. Smith D. F., J. Chem. Phys., 38, 270 [1963].
37. Holloway J. H., Chem. Communs., 22 [1966].
38. Morrow S. I. and Young A. R., Inorg. Chem., 4, 759 [1965].
39. MacKenzie D. R. and Wiswall R. H., Jr., Inorg. Chem., 2, 1064 [1963].



40. Schreiner F., Mc.Donald G. N. and Chernick C. L., J. Phys. Chem., 72, 1162 [1968].
41. Meinert H., Z. Chem., 6, 71 [1966].
42. Steinberg M., BNL - 542 [T-140], Germany [1969].
43. Stephenson M. J., Merriman J., Dunthorn D. I., USAEC; K-1780 [1970], KL-6292 [1972 a], KL-6294 [1972 b].
44. Merriman J. R., Stephenson M. J., Pashley J. H., Dunthorn D. I., USAEC, K-L-6257 [1970].
45. Merriman J. R., Dunthorn D. I., Stephenson M. J., USAEC, K-L-6288 [1972 a].
46. Merriman J. R., Stephenson M. J., Dunthorn D. I., Pashley J. H., "Management of Radiactive Wastes from fuel reprocessing", NEA, OECD, p. 153 [1972 b].
47. Dunthorn D. I., Stephenson M. J., USAEC, K-L-6325 [1973].
48. Anderle F., Frey H., Lerch C., Reaktortag [Frachvortrag], 401-4 [1977].
49. Bendixsen C. L., German F. O., ICP-1001, USAEC, [1971 a].
50. Bendixsen C. L., Offutt G. F., Wheeler B. R., Chem. Eng., NY, 78, [22], 55-7 [1971].
51. Bohnenstingl J., Heidendael M., Laser M., Mastera S., Merz E., Gerhtr-150, Alemania [1976].
52. Davis J. S., Martin J. R., Trans. Amer. Nucl. Soc., CONF-730611, USAEC, 16, 176 [1973].
53. Lofredo A., Goldchmidt D. H., USA patent 3,748,864 [1974].
54. Offutt G. F., Bendixsen C. L., IN-1221, USAEC [1969].
55. Ishii J., Nakatsugawa S., Imayoshi T., Japanese patent 75,03,996 [1976].
56. Madson A. A., Lang M. T., ANL-EBR-57 [1972].
57. Schuftan P. M., Armowd J. W., Leader J. H., Davis G. J., USA patent 3,779,028 [1973].
58. Bendixsen C. L., Buckham J. A., CONF-730915-16 USAEC [1973]

59. Jun K., Kunio K., Hideo Y., Japanese patent 77,117,867 [1978].
60. Lamb E., Seagren M. E., Beauchamp E. E., A/CONF-15/P/831, USA [1958].
61. Ottinger C. L., "Radioisotope production Technology development meeting", CONF-700646, USAEC [1970].
62. Liner J., J. Chromatogr. Sci., 9, 554 [1971].
63. Motojima K., Tanase M., Int. Journal of Appl. Radiat. Isotop., 28, 48 [1977].
64. Tilbury R. S., Kramer H. H., Wahl W. W., J. Nucl. Med., 8, 401 [1967].
65. Tilbury R. S., Kramer H. H., USA patent 3,509,919 [1970].
66. Hecq R., Salacz J., Turcato L., Belgian patent 835,424 [1976].
67. Wilmoth R. G., Fisher S. S., Sur. Sci., 72, [4], 693 [1978].
68. Villard P., Comptes Rendu, 123, 377 [1896].
69. Stackelberg M. V. and Muller H. R., Z. Electrochem., 58, 25 [1954].
70. Powell H. M. and Guter M., Nature, 164, 240 [1949].
71. Chleck D. J. and Ziegler C. A., Intern. J. Appl. Radiation Isotopes, 7, 141 [1959].
72. Claussen W. F., J. Chem. Phys., 19, 259, 662, 1425 [1951].
73. Waller J. C., Nature, 186, 429 [1960].
74. Cook G. A., "Argon, Helium and The Rare Gases", Interscience Publishers, New York, 1, [1961]; 2, 395 [1961].
75. Arrol W. J., Chadwick J., Eakins J. D., "Progress in Nuclear Energy", Series 3, Pergamon, 1, pp356 [1956].
76. Case F. N., Acree E. H., ORNL-3840, USAEC [1966].
77. Kobelt G., French patent 1,580,811; idem English 1,181,310 [1970].
78. Collard G., Broothaerts J., Put M., Proc. ERDA Air Clean. Conf., 14, [2], 947 [1977].
79. Underhill D. W., Goldin A. S., "Noble gases" (Symp.),

- CONF-730915, Edit. Stanley R. E., Moghissi A. A., US Envirom. Prot. Agency, Las Vegas, USA, 336-48 [1973].
80. Kovach J. L. [1978][CF. Chem. Abst., 89, 1978].
81. Bering B. P., Zhukouskaya E. G., Rakhmukov B. Kh, Serpinski V. V., [1973][CF. Nucl. Sci. Abst., 28, 1973].
82. Barrer R. M., Galabova I. M., Advan. Chem. Ser. 121, 356-73, [Mol. Sieves, Int. Conf., 3<sup>rd</sup>][1973].
83. Anderson R. B., Eagan J. P., Kindl B., AIChE Symp. Ser. 69, [134], 39-44 [1973].
84. Kawazoe K., Kawai T. [1973][CF. Chem. Abst. 80, 1974].
85. Kawazoe K., Kawai T., Eguchi Y., Itoga K., J. Chem. Eng. Jpn., 7, [3], 158-62, 151-7, [1974].
86. Derrah R. I., Ruthven D. M., Can. J. Chem., 53, [7], 996-1006 [1975].
87. Durm M., Starke K., Vak. Tech., 20, [7], 206 [1971].
88. Stein L., Science, 175, 1463 [1972].
89. Stein L., J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 39 [1973].
90. Shamir J. and Binenboym J., Inorg. Chim. Acta, 2, 37 [1968].
91. Stein L., Nature, 243, 30 [1973].
92. Cejnar F. and Wilhelmová L., Jaderná energie, 20, c.4, s.130 [1974].
93. Wilhelmová L. and Cejnar F., Jaderná energie, 20, c.5, s.169 [1974].
94. Cejnar F. and Wilhelmová L., Jaderná energie, 21, c.10, s.376 [1975].
95. Sanderson R. T., Inorganic Chemistry, Reinhold Publishing Corp., New York, p. 124 [1967].
96. Poulenc C., Compt. rend., 113, 75 [1891].
97. Moissan H., Compt. rend., 99, 970 [1884].
98. Partington J. R., Química General e Inorgánica, p. 740 [1962].
99. Thomas, J. M., J. Chem. Educ., 38, 138 [1961].

100. Cook G. A., "Argon, Helium and the Rare Gases", 2 vols., Interscience, New York and London, 1, 224 [1961].
101. Thomas T. R., Staples B. A., Murphey L. P., Nichols J. T., "Air borne elemental iodine loading capacities of metal zeolites and a dry method for recycling silver zeolite", ICP-1119, Idaho National Engineering Laboratory, Idaho Falls, Idaho [1977].
102. Ruff O., Fischer J. and Luft F., Z. anorg. allgem. Chem., 172, 417 [1928].
103. Colburn C. B., Johnson F. A., Kennedy A., McCallum K., and Parker C. O., J. Am. Chem. Soc., 81, 6397 [1959].
104. Frazer J. W., J. Inorg. and Nuclear Chem., 11, 166 [1959].
105. Dresdner R. D., Tlumac F. N., and Young J. A., J. Inorg. and Nuclear Chem., 14, 299 [1960].
106. Garten V. A., Weiss D. E. and Willis J. B., Austr. J. Chem., 10, 295 [1957].
107. Brown T. H. and Turkevich J., Proc. 3<sup>rd</sup> Conf. Carbon, Pergamon Press, London, p. 113 [1959].
108. Lygin V. I., Kovaleva N. V., Kavtaradze N. N. and Kiselev A. V., Kolloid. zhur., 22, 334 [1960].
109. Hallum J. V. and Orushel H. V., J. Phys. Chem., 62, 110 [1958].
110. Smith R. N., Young D. A. and Smith R. A., Trans. Faraday Soc., 62, 2280 [1966].
111. Sanderson R. T., "Polar Covalence", Academic, New York [1983].
112. Sanderson R. T., "Principles of Electronegativity", J. Chem. Educ., 65, 227 [1988].
113. Constable F. H., Proc. Roy. Soc., A108, 355 [1925].
114. Taylor H. S., Proc. Roy. Soc., A108, 105 [1925].
115. Beeck O., Smith A. E. and Wheeler A., Proc. Roy. Soc., A177, 62 [1940].
116. Beeck O. and Ritchie A. W., Disc. Faraday Soc., 8, 159 [1950].
117. Eley D. D., J. Phys. Chem., 55, 1017 [1951].
118. Schwab G. M., Trans. Faraday Soc., 42, 689 [1946].

119. Carlson T. A. and White R. M., J. Chem. Phys., 36, 2883 [1962].
120. Nefedov V. D., Toropova M. A. and Levchenko A. V., Radiokhimiya, 9, 138 [1967].
121. Toropova M. A., Nefedov V. D., Levchenko A. V. and Matveev O. G., Radiokhimiya, 10, 613 [1968].
122. Toropova M. A., Nefedov V. D., Levchenko A. V. and Saikov Y. P., Radiokhimiya, 10, 611 [1968].
123. Fields P. R., Stein L., Zirin M. H., J. Amer. Chem. Soc., 84, 4164 [1962].
124. Stein L., *ibid.*, 91, 5396 [1969]; Science, 168, 362 [1970].
125. Stein L., "Halogen Chemistry", ed. Gutmann V., Acad. Press, vol. 1, p. 133 [1967].
126. Rideal E. K. and Trapnell, B. M. W., Proc. Roy. Soc., A205, 409 [1951].
127. Beebe R. A. and Cowden D. A., J. Amer. Chem. Soc., 60, 2912 [1938].
128. Bell M. J., "Origen - The ORNL Isotope Generation and Depletion Code", ORNL-4628, USAEC [1973].
129. Keulemans A. I. M., "Gas Chromatography", 2<sup>nd</sup> Edition, Reinhold Publishing Corp., New York [1959].
130. Momyer F. F., "The Radiochemistry of the Rare Gases", NAS-NS 3025, Nuclear Science Series, USAEC [1960].
131. Moeller D. W. and Underhill O. W., Nuclear Safety, 22, [5], 599 [1981].
132. Pence O. T., Chou C. C., Christian J. D., Paplawsky W.L, Proc. 15th Nuclear Air Cleaning Conf., Boston, 1978, CONF-780819, p. 512 [1979].